29

29

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. C. FRIEDEL,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES,
CONSERVATEUR DES COLLECTIONS MINÉRALOGIQUES A L'ÉCOLE DES MINES.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1876

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. C. FRIEDEL,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES,
CONSERVATEUR DES COLLECTIONS MINÉRALOGIQUES A L'ÉCOLE DES MINES.

Les travaux scientifiques de M. Friedel peuvent être groupés sous quatre titres :

Le premier réunit les travaux relatifs aux acétones et aux aldéhydes.

Le deuxième, ceux concernant les acides organiques et certaines questions spéciales de Statique moléculaire.

Le troisième, ceux qui ont pour sujet les combinaisons du silicium et du titane.

Le dernier enfin ceux qui se rapportent à la Minéralogie, à la Cristallographie et à la Cristallophysique.

PREMIÈRE PARTIE.

TRAVAUX SUR LES ACÉTONES ET SUR LES ALDÉHYDES.

A l'époque où ces travaux ont été commencés (1857), les notions sur la constitution et sur le rôle des acétones étaient encore extrêmement incertaines. L'idée de M. Chancel, qui considérait ces composés comme

des aldéhydes combinées avec un radical alcoolique, ne s'appuyait que sur des analogies plutôt pressenties que démontrées. La réaction de Bertagnini (combinaison des bisulfites alcalins avec les aldéhydes) étendue par M. Limpricht aux acétones, et la production des acétones mixtes (Williamson) par la distillation du mélange des sels de deux acides gras, alors que les aldéhydes pouvaient s'obtenir par la distillation d'un formiate mélangé avec le sel d'un acide monobasique, étaient les preuves les plus fortes en faveur de cette manière de voir.

Depuis lors, ces notions se sont singulièrement précisées, et peu de corps ont aujourd'hui une constitution aussi bien définie que les acétones et spécialement l'acétone ordinaire : un nombre considérable de composés anciens ou nouveaux sont venus se grouper autour d'elle, et la lumière, qui est née de son étude approfondie, a rejailli sur presque tous les composés de la série du propylène.

Plusieurs chimistes distingués, MM. Pebal et Freund, M. Linnemann, M. Oppenheim, M. Popoff, en première ligne, ont pris une part active à ces progrès. Je ne rappellerai pas ici leurs travaux, me contentant de résumer les divers résultats que j'ai obtenus dans l'étude de cette classe de composés.

1. *Action du perchlorure de phosphore sur les acétones.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLV, p. 1013. — Bulletin de la Société chimique, 1re série, t. I, p. 3 et 27. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XVI, p. 343.)

Dans cette réaction, l'analogie entre les aldéhydes et les acétones avait été méconnue. On connaissait le chlorobenzol obtenu par M. Cahours avec l'aldéhyde benzoïque ; aucun corps analogue n'avait été dérivé d'une acétone, mais bien des corps ne renfermant qu'un seul atome de chlore. En faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acétone ordinaire, j'ai obtenu un chlorure $C^3H^6Cl^2$, isomérique avec le chlorure de propylène et comparable au chlorobenzol; je lui ai donné le nom de *méthylchloracétol*, pour rappeler qu'il peut être considéré comme un dérivé méthylé de l'aldéhyde. En même temps, j'ai isolé un autre corps C^3H^5Cl, qui n'est qu'un produit de dédoublement du pré-

cédent, et qui peut en effet s'obtenir par l'action qu'exerce sur celui-ci la potasse alcoolique. Il se forme d'ailleurs dans toutes les réactions où l'on fait intervenir le méthylchloracétol, ce dernier n'ayant que fort peu de tendance à fonctionner comme chlorure d'un radical diatomique.

Une étude ultérieure du corps C^3H^5Cl a montré qu'il est identique avec le *popylène chloré* provenant du dédoublement du chlorure de propylène sous l'action de la potasse alcoolique. Il fournit les mêmes dérivés bromés $C^3H^5ClBr^2$ et C^3H^4ClBr que le propylène chloré proprement dit.

Depuis, M. Linnemann est parvenu à régénérer l'acétone, au moyen du propylène chloré, en le chauffant avec de l'acétate de mercure et de l'acide acétique cristallisable, et M. Oppenheim est arrivé au même résultat par la simple action de l'acide sulfurique, suivie de celle de l'eau.

M. Oppenheim, ayant fixé directement l'acide iodhydrique sur le propylène chloré, a pu dériver du chloro-iodure ainsi obtenu (C^3H^6ICl), par l'action du benzoate d'argent, un benzoate cristallisable qui est pour l'acétone le correspondant de ce que l'acétate d'éthylidène de M. Geuther est pour l'aldéhyde. Le même benzoate, qui régénère l'acétone par sa saponification, a été obtenu dans un travail que j'ai fait en commun avec M. Ladenburg, en traitant par le benzoate d'argent le produit de l'action du chlorobromure de phosphore $PhCl^3Br^2$ sur l'acétone. Nous l'avons obtenu aussi, M. Silva et moi, avec le méthylchloracétol, qu'il nous a servi à caractériser.

L'action du perchlorure de phosphore sur d'autres acétones, telles que la butyrone, le méthylbenzoyle, le méthylbutyryle, a donné des résultats analogues. Dans le cas où l'on a affaire à des acétones d'un poids moléculaire élevé, telles que la butyrone et le méthylbenzoyle, le dérivé à 2 atomes de chlore ne se forme qu'en très-petite quantité.

M. Beilstein ayant montré que le chlorure découvert par M. Wurtz, et dérivé de l'aldéhyle, est identique avec le chlorure d'éthyle chloré, on pouvait se poser la question de savoir si une identité pareille existerait pour les aldéhydes supérieures et pour les acétones. L'isomérie de ces divers corps rendait un tel résultat peu probable. En effet, l'expérience directe a montré que le chlorovalérol, dérivé du valéral, le chlorure qu'on peut appeler *méthylchlorobutyrol*, et qui dérive du mé-

thylbutyryle, et le chlorure d'amyle chloré sont différents, au moins le premier et le dernier.

La production par l'action du perchlorure de phosphore sur les acétones de deux corps chlorés renfermant chacun le même nombre d'atomes de carbone que le corps générateur, et point d'oxygène, a démontré que les acétones ne sont pas pour les aldéhydes ce que les éthers proprement dits sont pour les alcools; mais que l'acétone ordinaire, par exemple, appartient à la série propylique, et que, dans sa formation à l'aide de l'acide acétique, on a le droit de voir une véritable synthèse, en entendant par ce mot une complication du noyau de carbone qui constitue la partie essentielle des composés organiques.

2. *Action du chlorobromure de phosphore sur l'acétone.* (En commun avec M. Ladenburg.)

(Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XVI, p. 355.)

Le chlorobromure de phosphore, obtenu par l'addition directe de 1 molécule de brome à 1 molécule de protochlorure de phosphore, réagit sur l'acétone comme le perchlorure, et fournit, en petite quantité, avec production d'oxychlorure de phosphore, le méthylbromacétol $CH^3-CBr^2-CH^3$. Ce corps, chauffé avec l'eau à 160 degrés, régénère l'acétone. Avec le benzoate d'argent, il donne le benzoate en beaux cristaux clinorhombiques, découvert par M. Oppenheim

$$CH^3-C(C^7H^5O^2)^2-CH^3.$$

3. *Sur les acétones mixtes.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. XLV, p. 1013; t. XLVII, p. 552.)

De premières expériences m'ont démontré que la réaction synthétique des acétones mixtes, découverte par M. Williamson, est générale, et qu'elle s'applique aussi bien aux acides de la série aromatique qu'à

ceux de la série grasse. En même temps, elles ontfourni un corps appartenant à un nouveau type, une acétone mixte, dérivée à la fois des deux séries, le *méthylbenzoyle.* Ce corps, sous le nom d'*acétophénone*, a servi de point de départ à plusieurs recherches importantes, de la part de M. Graëbe et de MM. Emmerling et Engler. Ces derniers chimistes ont annoncé l'avoir transformé en indigo en le nitrant d'abord et en le soumettant à une action déshydratante, puis réductrice. (*Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, t. III, p. 887.)

J'ai reconnu ensuite que les acétones mixtes ne se produisent pas seulement dans la distillation d'un mélange de sels, mais qu'elles prennent également naissance lorsqu'on distille simplement un sel unique d'un acide gras. Dans la distillation du butyrate de chaux, j'ai obtenu non-seulement la butyrone, ou propylbutyryle, et le butyral qui avaient été signalés par M. Chancel, mais encore l'*éthylbutyryle* et le *méthylbutyryle*. Cette formation est corrélative de celle des nombreux hydrocarbures dont M. Berthelot a constaté la mise en liberté dans la distillation sèche des butyrates.

Peu de temps après, M. Limpricht a, de son côté, signalé ce mode de production des acétones mixtes; mais, en raison sans doute d'une manière différente de conduire l'opération, il a rencontré surtout des produits d'un poids moléculaire supérieur à la butyrone, qu'il a appelés *méthylbutyrone, éthylbutyrone*, etc.

4. *Électrolyse d'un mélange d'acétone et d'eau.*

(Bulletin de la Société chimique, t. I, p. 59; 1859.)

L'électrolyse d'un mélange d'acétone et d'eau aiguisée d'acide sulfurique a donné lieu, par oxydation, au dédoublement de l'acétone dans les deux groupes acétique et méthylique qu'elle renferme. On a constaté la présence dans le liquide de l'acide acétique et de l'acide formique. La décomposition de l'acétone avec séparation d'un groupe méthylique avait déjà été indiquée dans l'action du brome et de la potasse sur l'acétone. MM. Dumas et Stas, d'autre part, avaient obtenu de l'acide acétique dans l'oxydation du même corps par le bichromate de potasse.

5. *Transformation de l'hydrure de benzoyle en alcool benzylique et du valéral en alcool amylique.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LV, p. 53, — Bulletin de la Société chimique, 1862, p. 18. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XVI, p. 377.)

M. Wurtz venait de transformer l'oxyde d'éthylène en alcool. Il avait été empêché de tenter la même transformation avec l'aldéhyde par la pensée que la soude provenant de la destruction de l'amalgame de sodium résinifierait l'aldéhyde. C'est alors que j'ai tenté de faire avec l'aldéhyde benzoïque ce qui ne semblait pas possible avec l'aldéhyde vinique. La réaction a donné les résultats qu'on pouvait en attendre et a fourni en même temps un moyen commode et avantageux de préparer l'alcool benzylique : la transformation d'une véritable aldéhyde en alcool était ainsi réalisée pour la première fois par hydrogénation directe.

Peu de temps après, M. Wurtz reconnut que l'aldéhyde, tout en étant partiellement résinifiée, fournit pourtant une certaine quantité d'alcool. J'ai réalisé également la transformation du valéral, dérivé de l'alcool amylique par oxydation, en un alcool amylique identique avec le corps générateur.

M. Wurtz a, depuis, obtenu un résultat identique avec le valéral provenant de la distillation d'un mélange de valérate et de formiate de chaux.

Cette réaction a été utilisée un grand nombre de fois pour la préparation d'alcools, par exemple par MM. Lieben et Rossi, qui ont obtenu ainsi l'alcool butylique normal.

6. *Alcool isopropylique et pinacone.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LV, p. 53; t. LX, p. 346. — Bulletin de la Société chimique, 1863, p. 247; 2e série, t. II, p. 82, 1864; 2e série, t. III, p. 250, 1865, 2e série, t. V, p. 322, 1866. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XVI, p. 310.)

En faisant réagir l'hydrogène naissant provenant de la décomposition de l'eau par l'amalgame de sodium sur l'acétone, j'ai obtenu un alcool

d'une série particulière, intermédiaire par ses propriétés entre les alcools proprement dits et les pseudo-alcools trouvés depuis par M. Wurtz. L'étude plus complète qui a été faite des divers alcools, en y comprenant les alcools tertiaires de M. Boutlerow, montre que très-probablement les différences existant entre ces corps tiennent à la fois à la nature du radical hydrocarboné et à la position de la molécule d'oxygène qui rattache à ce groupe l'hydrogène typique ou alcoolique. La découverte de l'alcool isopropylique et l'étude de ses propriétés, celle de ses éthers, celle de l'action qu'exercent sur lui le brome d'une part, les réactifs oxydants de l'autre, n'ont pas été sans influence sur l'entrée, dans la Science, de ces conclusions importantes. En effet, étant donnée la constitution de l'acétone, celle de l'alcool isopropylique s'en déduit sans hésitation. L'une étant

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^3,$$

l'autre sera nécessairement

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^3.$$

Il résulte de là, d'une part, que cet alcool n'est pas l'homologue véritable de l'alcool éthylique; qu'il ne peut pas donner, comme les alcools de la série normale, un acide, et que, par oxydation, il régénérera l'acétone, cette dernière étant en réalité son aldéhyde. Toutes ces conclusions sont vérifiées par les faits, et les prévisions de M. Kolbe, relatives aux alcools secondaires, réalisées en attendant que celles sur les alcools tertiaires le soient à leur tour.

La comparaison de l'alcool isopropylique avec l'alcool propylique de M. Berthelot tendait à faire considérer ces corps comme identiques. L'observation faite par ce chimiste éminent de la production de l'acétone par l'oxydation de son alcool a achevé la démonstration. Cette identité, jointe à celle du propylène chloré avec le chlorure C^3H^5Cl dérivé de l'acétone, a permis d'arriver à des vues importantes sur la constitution du propylène. Il en résulte que le gaz propylène libre est très-probablement (la constitution de tous les corps de la série propylique s'interprète ainsi de la manière la plus simple) :

$$CH^3\text{-}CH\text{-}CH^2.$$

Il suit de là que le chlorure de propylène doit avoir pour formule de constitution

$$CH^3\text{-}CHCl\text{-}CH^2Cl,$$

et le glycol propylique

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CH^2OH.$$

L'acide lactique devient alors

$$CH^3\text{-}CHOH\text{-}CO^2H,$$

ce qui est d'ailleurs vérifié par la synthèse de M. Wislicenus. Nous ne poursuivrons pas plus loin ces conséquences, qui sont d'une grande importance pour le contrôle des théories de constitution déduites de l'atomicité. Elles se sont étendues de plus en plus par l'étude des composés de la série en C^3, et tous les faits jusqu'ici s'accordent de la manière la plus complète et la moins forcée avec elles.

En même temps que l'alcool isopropylique, l'action de l'hydrogène naissant fournit la pinacone par fixation de 1 atome seulement d'hydrogène sur 1 molécule d'acétone, et par doublement du groupe monoatomique ainsi formé. La pinacone avait été découverte par M. Fittig dans la réaction du sodium sur l'acétone, et étudiée par M. Stædeler; mais ces deux chimistes avaient méconnu sa nature et son mode de formation. L'expérience a démontré (ce que rendait probable sa production par fixation d'hydrogène) que la pinacone est une sorte de glycol ayant avec les glycols proprement dits des relations analogues à celles des iso-alcools avec les alcools normaux :

$$2\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ CO \\ CH^3 \end{matrix}\right. + H^2 = \begin{matrix} CH^3 \\ HOC \\ CH^3 \end{matrix} - \begin{matrix} CH^3 \\ COH \\ CH^3 \end{matrix}$$

C'est une sorte de glycol doublement tertiaire, pour employer la classification des alcools de M. Kolbe.

La pinacone a fourni un oxyde correspondant à l'oxyde d'éthylène, la *pinacoline*. Par l'action du perchlorure de phosphore, on en a dérivé un chlorure isomérique avec le chlorure d'hexylène, et ce chlorure, traité par le sodium, a donné naissance à un hexylène d'une constitution particulière et dont l'étude pourra être intéressante. Par hydrogénation, on a transformé la pinacoline en un alcool (*voir* p. 17).

La réaction génératrice des iso-alcools a été appliquée encore au méthylbutyryle. Ce corps devait donner des résultats d'un intérêt particulier, à cause de l'existence déjà connue de plusieurs isomères du produit que l'on devait obtenir. On a, en effet, isolé un isoalcool ayant la composition de l'alcool amylique, et bouillant à une température très-différente de ce dernier (120-125 au lieu de 132). Il présente également des propriétés qui l'éloignent du pseudo-alcool amylique de M. Wurtz, et paraît être, au contraire, identique avec un autre pseudo-alcool que M. Wurtz a obtenu avec un amylène artificiel provenant de l'action du zinc-éthyle sur l'iodure d'allyle. La constitution de l'alcool iso-amylique est la mieux connue de celles de tous ces isomères et peut être exprimée par la formule

$$CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3.$$

M. Linnemann, entrant dans ce champ de travail nouvellement ouvert, a fait réagir l'hydrogène naissant sur la benzophénone de M. Chancel, et a obtenu, comme il était facile de le prévoir, une sorte d'iso-alcool, qu'il a appelé *benzhydrol*, et en même temps un corps diatomique analogue à la pinacone, et qu'il a désigné par le nom de *benzopinacone*. Depuis lors, nombre d'alcools et de pinacones ont été obtenus en suivant la même marche; il y a peu d'acétones connues sur lesquelles on n'ait pas opéré comme il vient d'être indiqué.

7. *Action du brome sur l'alcool isopropylique et sur l'iodure d'isopropyle.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LX, p. 346. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XVI, p. 386.)

L'alcool isopropylique étant mis en contact avec le brome fournit du bromure d'isopropyle et un mélange d'acétone tribromée et d'acétone tétrabromée. Il se comporte donc d'une manière qui le place plus près des alcools primaires que de l'hydrate d'amylène de M. Wurtz. L'iodure d'isopropyle traité de même donne, avec un vif dégagement de chaleur, du bromure d'isopropyle et une petite quantité de bromure de propylène.

8. *Nouveau mode de préparation de l'allylène.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LIX, p. 294. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. II, p. 96.)

L'action du perchlorure de phosphore sur l'acétone ayant fourni le moyen d'obtenir en grande quantité le propylène chloré, il était intéressant de voir si ce corps ne pourrait pas fournir l'allylène, comme le propylène bromé. On a trouvé qu'il est facile de le décomposer en le chauffant à 120 degrés avec l'alcoolate de soude, et que le produit est bien l'allylène. Ce mode de préparation a servi à M. Oppenheim à préparer de grandes quantités de ce gaz intéressant, et lui a permis d'étudier plusieurs de ses dérivés.

9. *Nouveau mode de production de l'acétènylbenzine, et en général des homologues de l'acétylène.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVII, p. 1192. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XI, p. 2 et 3.)

Mettant à profit la réaction indiquée dans le paragraphe précédent, on a obtenu l'acétènylbenzine en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur le méthylbenzoyle ou acétone méthylphénylique, et en traitant le chlorure produit par la potasse alcoolique à une température suffisante.

On a fait voir que cette réaction est tout à fait générale pour les acétones renfermant un groupe acétyle, en préparant d'une façon analogue un isomère du crotonylène de M. Caventou, le *propylacétylène*. Cet isomère est le véritable homologue de l'acétylène, dont il partage la propriété de donner des combinaisons métalliques par échange d'un atome d'hydrogène. Le procédé indiqué fournit donc une méthode générale pour préparer les homologues de l'acétylène, et ceux-ci renferment tous le groupe $(C^2H)'$, résidu du groupe $CO-CH^3$, auquel on a enlevé successivement O, puis H^2.

10. *Sur un nouvel hydrocarbure* (en commun avec M. Ladenburg).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIII, p. 1083. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. VII, p. 65.)

L'existence du silicium-éthyle et celle des alcools tertiaires pouvaient faire prévoir celle d'un hydrocarbure dans lequel les quatre atomicités de 1 atome de carbone seraient saturées par du carbone. Diverses tentatives avaient été faites pour obtenir un pareil hydrocarbure, mais sans succès. La méthode la plus rationnelle, l'action du zinc-éthyle ou du zinc-méthyle sur le tétrachlorure de carbone, n'avait fourni à MM. Beilstein et Rieth que de l'amylène.

Nous sommes parvenus à résoudre le problème en partant du méthylchloracétol, dérivé de l'acétone, et dont la constitution est telle, qu'il renferme 1 atome de carbone uni à deux fois le groupe méthyle et à 2 atomes de chlore. En remplaçant le chlore par de l'éthyle, à l'aide de l'action du zinc-éthyle, on transforme le méthylchloracétol en un hydrocarbure qui paraît différent des divers hydrures d'heptyle connus et dont la constitution est exprimée par la formule

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ C^2H^5-\overset{|}{\underset{|}{C}}-C^2H^5. \\ CH^3 \end{array}$$

Ce corps peut être appelé *diméthylcarbodiéthyle*.

11. *Sur un bromure de propylène dérivé de l'acétone* (en commun avec M. Ladenburg).

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. VIII, p. 146.)

Le radical C^3H^6 qui est contenu dans le méthylchloracétol est différent du propylène. Il eût été fort intéressant de réussir à l'isoler. C'est ce que nous avons tenté en faisant réagir le méthylchloracétol sur le sodium, et en conduisant les gaz qui se dégageaient dans des vases renfermant du brome. Nous avons obtenu de la sorte un bromure

qui s'est trouvé identique avec le bromure de propylène et différent du bromure que l'on obtient en faisant réagir le perbromure de phosphore ou le chlorobromure de phosphore sur l'acétone. Le propylidène, si l'on veut appeler ainsi le radical du méthylchloracétol

$$CH^3\text{-}\dot{C}\text{-}CH^3,$$

ne paraît donc pas pouvoir exister à l'état libre, pas plus que l'éthylidène que M. Tollens a essayé d'isoler avec le même insuccès. On a constaté dans ce travail la formation, avec le méthylbromacétol et le benzoate d'argent, du benzoate cristallisé obtenu par M. Oppenheim et différent du benzoate de propylène de M. Meyer.

12. *Sur divers composés de la série en* C^3 (en commun avec M. Silva).

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XIII, p. 484; t. XV, p. 4 et 6; t. XVI, p. 3; t. XVII, p. 98, 193, 386, 532 et 537; t. XVIII, p. 7, 50; t. XX, p. 98. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 955 et 1379; t. LXXIV, p. 805; t. LXXV, p. 81; t. LXXVI, p. 1594. — Association française pour l'avancement des Sciences, session de Bordeaux, p. 375).

En faisant réagir le bichlorure de mercure sur le bromure de propylène, nous avons reconnu qu'un seul atome de brome se trouve remplacé par du chlore, et que l'on obtient un chlorobromure de propylène susceptible de fournir, par l'action de la potasse alcoolique, un propylène chloré identique avec celui que donne le méthylchloracétol. Ce fait montre que le chlorobromure de propylène a une structure exprimée par la formule

$$CH^3.CHCl.CH^2Br.$$

Lorsqu'on met en présence du chlore et du propylène chloré, on obtient des résultats différents, suivant que l'on opère à la lumière ou dans l'obscurité. Dans l'obscurité, il se fait une substitution du chlore à l'hydrogène, et, lorsqu'on opère avec précaution, on peut transformer la plus grande partie du produit en propylène bichloré.

A la lumière, la réaction a pour résultat la fixation directe du chlore sur le propylène chloré et la production d'un méthylchloracétol chloré,

identique avec celui que fournit la chloruration du méthylchloracétol, et la fixation de l'acide chlorhydrique sur le propylène bichloré bouillant à 94 degrés.

L'action du chlore sur le chlorure d'isopropyle a fourni également des résultats intéressants, en donnant un produit qui n'est pas un corps unique : c'est un mélange de deux isomères, bouillant, l'un à 96 degrés, l'autre à 70. L'un est le chlorure de propylène, l'autre le méthylchloracétol.

C'est la première fois que la formation de deux composés isomériques par une même action chimique, s'exerçant sur un corps unique, a été signalée dans la série grasse; elle a été retrouvée depuis, dans plusieurs autres circonstances, par d'autres chimistes et par nous.

L'action du protochlorure d'iode permet d'obtenir l'un des deux isomères, le chlorure de propylène seul. Cette observation nous a servi de point de départ pour réaliser la synthèse de la glycérine, qui avait bien été déjà reproduite par M. Wurtz, mais à l'aide de corps dérivés eux-mêmes de la glycérine.

En faisant réagir le chlorure d'iode sur le chlorure de propylène, nous avons réussi à le transformer partiellement en trichlorhydrine et ensuite en glycérine. L'expérience a été faite entre autres avec du chlorure de propylène préparé au moyen de l'alcool isopropylique de l'acétone. Le point de départ n'était donc plus la glycérine, mais un composé que l'on sait produire à volonté, en partant des éléments, comme l'a fait voir M. Berthelot.

Ce même travail a conduit à reconnaître l'existence de trois propylènes bichlorés isomériques, qui se produisent souvent simultanément deux à deux dans une même réaction. Ainsi, dans la réaction du chlore sur le propylène chloré, il s'en forme deux, bouillant, l'un vers 75 degrés, l'autre à 94; dans l'action de la potasse alcoolique ou aqueuse, ou de l'eau sur le méthylchloracétol chloré, ce sont encore les mêmes qui prennent naissance; enfin, dans l'action de la potasse sur la trichlorhydrine, on en obtient un bouillant à 106 degrés et un autre bouillant à 94. Le propylène bichloré, bouillant à 106 degrés, prend naissance seul dans l'action de l'oxychlorure du phosphore ou de l'acide phosphorique anhydre sur la dichlorhydrine.

Ces diverses réactions s'interprètent d'une façon simple en assignant

aux trois propylènes bichlorés les formules suivantes :

$CH^3.CCl.CHCl$ pour celui bouillant à 75°,
$CH^2Cl.CCl.CH^2$ pour celui bouillant à 94°,

et

$CH^2Cl.CH.CHCl$ pour celui bouillant à 106°.

On comprend alors comment les deux premiers peuvent provenir de la chloruration du propylène chloré

$$CH^3.CCl.CH^2,$$

et de la décomposition du méthylchloracétol chloré

$$CH^3.CCl^2.CH^2Cl,$$

et comment les deux derniers peuvent résulter de l'action de la potasse sur la trichlorhydrine :

$$CH^2Cl.CHCl.CH^2Cl.$$

Plusieurs dérivés éthérés de ces propylènes chlorés ont été étudiés, ainsi que leurs produits d'addition bromés.

A ces recherches s'en rattachent d'autres, entreprises incidemment sur l'action du chlorure d'iode sur le chloroforme et sur les iodures de méthyle et d'éthyle.

Nous avons reconnu que le protochlorure d'iode sec agit sur le premier comme chlorurant, et donne du tétrachlorure de carbone; comme avec les iodures son action consiste à remplacer l'iode par le chlore

$$CH^3I + ICl = CH^3Cl + I,$$

nous avons pensé pouvoir admettre que, lorsqu'il cède son chlore, c'est après avoir donné naissance, d'une manière temporaire, à un composé iodé, qui est à son tour détruit par le chlorure d'iode, avec mise en liberté d'iode. Le produit chloré obtenu avec le chloroforme renferme d'ailleurs toujours une très-petite quantité d'un composé iodé, qui reste comme le témoin de la réaction.

L'action du brome sur le chloroforme nous a donné un chlorobromure de carbone CCl^3Br, qui se colore en jaune rouge à la lumière, avec mise en liberté de brome.

13. *Recherches sur la pinacone et sur la pinacoline. Nouvel alcool tertiaire et méthode générale de préparation d'une série d'alcools tertiaires. Isomère de l'acide valérianique* (en commun avec M. Silva).

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XIX, p. 98, 146, 193, 289; t. XX, p. 50; t. XXI, p. 98. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVI, p. 226, et t. LXXVII, p. 48).

L'étude de la pinacone et de la pinacoline, qui est son anhydride, a conduit à des résultats intéressants. D'une part, la pinacoline, hydrogénée par le procédé général qui fournit les alcools secondaires en partant des acétones, a donné un alcool que nous avons cru pouvoir considérer comme tertiaire d'après la constitution que nous croyons devoir admettre pour la pinacone et pour la pinacoline. L'alcool pinacolique est cristallisable et fond à + 4°. Son oxydation régénère la pinacoline, mais donne, en même temps, comme celle de la pinacoline faite directement, un acide isomérique de l'acide valérianique. Cet acide paraît, d'après toutes ses propriétés, être identique avec l'acide triméthylacétique de M. Boutlerow.

M. Boutlerow est parti de là pour supposer que la pinacoline était une acétone

$$(CH^3)^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH^3.$$

Nous la considérons comme le type d'une classe particulière de composés analogues à l'oxyde d'éthylène

$$\begin{matrix}(CH^3)^2\text{-}C \\ (CH^3)\ \text{-}C\end{matrix}\!\!>\!O.$$

Il nous est difficile de nous rendre à l'opinion de M. Boutlerow, malgré les expérieuces importantes dont il l'a appuyée. Il a bien obtenu, par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure de l'acide triméthylacétique, une acétone ayant des propriétés très-voisines de la pinacoline; mais, d'un autre côté, nous avons reconnu qu'en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur la pinacoline et l'oxychlorure sur la pinacone, on obtient un même corps cristallisé bichloré, dont la formation prouve que la constitution de la pinacoline répond à celle de

la pinacone. Or il est bien difficile d'admettre pour celle-ci une autre formule que

$$\begin{matrix}(CH^3)^2\text{-}COH \\ (CH^3)^2\text{-}COH\end{matrix},$$

ce qui conduit à conserver, pour la pinacoline, celle que nous avons proposée :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2\text{-}C \\ (CH^3)^2\text{-}C\end{matrix}\!>\!O.$$

M. Silva a fait récemment une expérience qui vient à l'appui de ces conclusions. Ayant saturé la pinacoline d'acide iodhydrique à la température de la glace fondante, il a obtenu un corps cristallisé, combinaison d'acide iodhydrique et de pinacoline qui, traité par l'oxyde d'argent en présence de l'eau, a fourni des cristaux de pinacone. Cette réaction serait difficile à interpréter avec la formule attribuée par M. Boutlerow à la pinacoline.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES DIVERSES.

1. *Sur les acides bromobutyrique et bromopropionique, et sur les acides oxybutyrique et lactique qui en dérivent, sur le butylglycocolle, sur les acides bibromopropionique et bibromobutyrique* (en commun avec M. Machuca).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LII, p. 1027; t. LIII, p. 408; t. LIV, p. 200. — Bulletin de la Société chimique, 1861, p. 93 et 116.)

Ayant obtenu l'acide bromobutyrique et l'ayant transformé par l'action de l'oxyde d'argent humide en acide oxybutyrique, nous avons reconnu que ce dernier acide était différent de l'acide butylactique de M. Wurtz, et probablement aussi de l'acide acétonique de M. Stædeler.

Nous avons préparé de la même manière l'acide bromopropionique, et l'acide qui a été dérivé de ce dernier s'est trouvé être l'acide lactique des fermentations.

Nous avons ensuite fait réagir l'acide bromobutyrique sur l'ammoniaque, et nous avons obtenu ainsi un homologue du glycocolle jouissant de propriétés tout à fait analogues à ce dernier corps.

Nous avons préparé également les acides bibromopropionique solide et cristallisable, et bibromobutyrique liquide, et constaté qu'ils fournissent aussi à leur tour des acides oxygénés.

2. *Action des alcools sur les éthers composés* (en commun avec M. Crafts).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVII, p. 877 et 996. — Bulletin de la Société chimique, 1863, p. 597; 2e série, t. I, p. 100.)

Ayant reconnu que, dans la préparation de l'éther mixte triéthylmonamylique, on obtenait souvent un corps renfermant une plus grande quantité de carbone que cela ne devrait être d'après son mode de formation, nous avons été portés à supposer qu'il pouvait y avoir déplacement, dans un éther composé, d'un ou plusieurs des radicaux alcooliques qu'il renferme, par l'action d'un alcool. Nous avons reconnu qu'il en est bien ainsi dans un grand nombre de cas. Les iodures, les acétates, les benzoates, les oxalates, les silicates d'éthyle et d'amyle mis en présence d'alcool amylique ou éthylique à une température convenable échangent partiellement le radical alcoolique qu'ils renferment contre celui qui est contenu dans l'alcool. C'est une action de tous points comparable à celle qu'exerce un hydrate alcalin sur un sel.

Nous avons constaté que l'échange se fait aussi entre deux éthers différents, comme l'acétate d'amyle et le benzoate d'éthyle.

Les éthers facilement décomposables par l'eau sont aussi ceux qui se prêtent le plus facilement à ces échanges.

Dans l'action de l'iodure d'éthyle sur l'alcool amylique et dans celle de l'iodure d'amyle sur l'alcool ordinaire, nous avons remarqué la formation d'une quantité notable d'éther mixte éthylamylique. Nous avons cru trouver dans ce fait la preuve expérimentale de l'exactitude

de l'interprétation donnée par M. Reynoso à la transformation en éther d'une quantité presque indéfinie d'alcool par une proportion limitée d'iodure ou de chlorure. La formation d'un éther mixte ne peut se comprendre que par la réaction de l'iodure d'éthyle, par exemple, sur l'alcool amylique, avec élimination d'acide iodhydrique. L'acide iodhydrique régénère de l'iodure d'amyle ou d'éthyle, qui intervient de nouveau dans la réaction, et ainsi de suite. La mise en liberté de l'acide iodhydrique a été constatée. On a donc ainsi vérifié l'explication chimique d'un phénomène qui avait passé pour une action de présence.

Nous avons trouvé que les oxydes des radicaux alcooliques (oxydes d'amyle et d'éthyle) n'échangent pas les radicaux qu'ils renferment, même quand on les chauffe ensemble à des températures très-élevées.

3. *Action de l'acide chlorhydrique sur les acides organiques en présence de l'anhydride phosphorique, et théorie de l'éthérification par l'acide chlorhydrique.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XI, p. 187; t. XII, p. 81. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVIII, p. 1557.)

L'action si souvent employée de l'acide chlorhydrique sur le mélange d'un alcool avec un acide organique, pour obtenir l'éther composé correspondant, n'était pas expliquée. J'ai fait voir que l'on peut admettre qu'il se forme d'une manière transitoire un chlorure d'acide qui, réagissant sur l'alcool, fournit de l'éther. Ce dernier n'est pas très-facilement décomposé par l'eau produite dans la réaction et peut subsister en sa présence. Il n'en est pas de même du chlorure d'acide que l'eau transforme rapidement en acide avec production d'acide chlorhydrique. On comprend donc que la réaction de l'acide chlorhydrique sur les acides organiques ne fournisse pas de chlorure; mais si l'on a soin de mélanger l'acide avec une quantité suffisante d'anhydride phosphorique, de manière à absorber l'eau à mesure qu'elle se produit, on peut obtenir une quantité notable de chlorure acide. C'est ce qui a été vérifié pour l'acide acétique, et ce qui se fait surtout facilement pour l'acide benzoïque.

4. *Mémoire sur l'acide lactique* (en commun avec M. Wurtz).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LII, p. 1067. — Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. LXIII, p. 101.)

Dans ce travail, qui se rattache aux Mémoires antérieurs de M. Wurtz sur l'acide lactique, nous avons étudié d'abord l'éther lactique de Strecker, et sa transformation en lactate diéthylique, en rattachant à cette transformation et à l'isomérie de l'éther de Strecker avec l'acide éthyllactique des considérations sur la constitution de l'acide lactique et des rapprochements entre l'acide lactique et l'acide salicylique.

Nous avons décrit ensuite, sous le nom de *lactéthylamide*, un composé obtenu par l'union directe de la lactide avec l'éthylamine, et qui est isomérique avec l'éthyllactamide de M. Wurtz.

Enfin nous avons découvert toute une série de produits de condensation qui sont aux acides diatomiques ce que les alcools polyéthyléniques sont au glycol :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycol.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2O^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3}_{\text{Alcool diéthylenique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Alcool triéthylenique.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide lactique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^3H^4O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^3}_{\text{Acide dilactique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^3H^4O \\ C^3H^4O \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Acide trilactique, etc.}}$$

Nous avons donné deux méthodes pour la préparation de ces corps ou de leurs dérivés éthylés : la réaction de l'éther chlorolactique sur une solution alcoolique de lactate de potasse et la combinaison directe, à l'aide de la chaleur, de la lactide avec les éthers lactiques.

Nous avons décrit plusieurs éthers de ces anhydrides, et montré qu'il existe également des combinaisons salines correspondantes.

On peut obtenir des condensations analogues avec des acides différents : nous avons obtenu et décrit un éther lactosuccinique qui renferme à la fois les radicaux lactyle et succinyle, et qui est comparable en quelque mesure, dans la Chimie minérale, avec la sphène ou silicotitanate de chaux :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ C^3H^4O \\ 2(C^2H^5) \end{matrix}\right\} O^3}_{\text{Lactosuccinate diéthylique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} SiO \\ TiO \\ Ca \end{matrix}\right\} O^3}_{\text{Sphène.}}$$

Ces analogies peuvent s'étendre à un grand nombre de corps. Elles ont été poursuivies depuis par M. Hugo Schiff, qui a fait connaître plusieurs composés organiques et minéraux d'une constitution comparable à celle des polylactates ou des lactosuccinates.

5. *Mode de préparation de l'oxyde d'amyle et action du sodium sur ce composé.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XIII, p. 2 et 482. — Berichte der deutschen Chem. Gesellsch., t. III, p. 420.)

J'ai réussi à obtenir facilement l'oxyde d'amyle en chauffant l'alcool amylique avec une petite quantité d'iodure d'amyle qui se retrouve presque intégralement à la fin de l'opération.

On sait combien l'oxyde d'éthyle résiste à l'action du sodium.

Lorsqu'on chauffe l'oxyde d'amyle avec du sodium à 300 degrés, on voit se former une masse cristalline blanche d'amylate de sodium; en même temps, il se produit de l'amylène ne renfermant que très-peu d'hydrure d'amyle, et de l'hydrogène est mis en liberté. L'oxyde d'amyle se dédouble donc nettement suivant l'équation

$$(C^5H^{11})^2O + Na = C^5H^{11}ONa + C^5H^{10} + H.$$

6. *Production d'alcool méthylique dans la distillation du formiate de chaux* (en commun avec M. Silva).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVI, p. 1545. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XIX, p. 481.)

La distillation du formiate de chaux fournit une certaine quantité d'alcool méthylique en même temps que d'aldéhyde formique. Le premier provient de la fixation de l'hydrogène qui se produit dans la réaction sur le second.

7. *Production du sesquichlorure de carbone par l'action du zinc au soleil sur le chlorobromure de carbone.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XX, p. 481.)

Le sodium, en présence de l'éther, enlève au chlorobromure de carbone à la fois du brome et du chlore; mais, si l'on place au soleil des tubes renfermant le même corps avec du zinc métallique, le brome, mis en liberté par l'action de la lumière, se fixe peu à peu sur le zinc, et il se forme du sesquichlorure de carbone.

8. *Sur les bromo-iodures d'éthylène isomériques; formation de l'iodure d'éthylidène par l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthylène bromé.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XXI, p. 435; t. XXII, p. 2, 106 et 110. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVIII, p. 164.)

M. Lagermarck avait décrit un iodobromure d'éthylène qui, d'après lui, était différent des deux que M. Reboul a obtenus par l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthylène bromé, à froid et à 100 degrés. Il avait conclu de ce fait à l'insuffisance de la théorie atomique actuellement admise pour interpréter les isoméries possibles.

L'étude comparative des composés préparés d'après les méthodes de M. Lagermarck et de M. Reboul a montré qu'ils sont identiques et que,

par conséquent, on ne connaît jusqu'ici pas plus de deux isomères C^2H^4IBr, ceux que fait prévoir la théorie atomique, le chloro-iodure d'éthylène et l'iodhydrate d'éthylène bromé, ou iodobromure d'éthylidène.

J'ai remarqué dans ce travail que l'action de l'acide iodhydrique à 100-105 degrés transforme une partie de l'éthylène bromé en iodure d'éthylidène, susceptible de fournir de l'aldéhyde par l'action de l'eau et de l'oxyde de mercure. L'acide iodhydrique a agi sur l'éthylène bromé en le convertissant en partie en éthylène iodé, qui a ensuite fixé IH.

9. *Sur l'action du chlore sur l'oxyde de méthyle, et sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XXIII, p. 386 et 529; t. XXIV, p. 160 et 241. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXI, p. 152 et 216.)

En étudiant l'action du chlore sur l'oxyde de méthyle, j'ai trouvé, d'une part, le corps que je cherchais, l'oxyde de méthyle monochloré, intéressant parce qu'il renferme un groupe particulier d'atomes auquel devaient correspondre des propriétés différentes de celles des corps analogues déjà connus.

Le groupe $(CH^2Cl-O)'$ renferme, en effet, 1 atome de carbone saturé par 1 atome de chlore, 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène, qui lui-même est saturé en partie par un autre atome de carbone. On peut donc le comparer en quelque mesure au groupe $(COCl)'$, qui caractérise les chlorures d'acide, d'une part, et au groupe $(CH^2Cl)'$, qui caractérise les chlorures d'alcool d'autre part. C'étaient là des prévisions : les faits les ont confirmées. L'oxyde de méthyle monochloré a une odeur qui rappelle un peu celle du chlorure d'acétyle. Il se décompose au contact de l'eau, mais pas à la façon du chlorure d'acétyle. Il s'y dissout, et, au bout d'un certain temps, on peut retirer par distillation de la dissolution du chlorure non altéré, pendant qu'une autre portion s'est transformée en aldéhyde formique, avec production d'alcool méthylique et d'acide chlorhydrique. On n'a pas réussi à obtenir un composé hydroxylé correspondant au composé chloré; mais, en faisant réagir l'oxyde d'éthyle monochloré sur l'acétate de potasse, on a

obtenu un éther acétique de ce corps alcoolique correspondant à

$$(C^2H^3O^2).CH^2\text{-}O\text{-}CH^3.$$

Celui-ci, de même que le chlorure, est dédoublé par l'ammoniaque en donnant de l'hexaméthylénamine.

Ces faits nous paraissent mettre en évidence le rôle que jouent les divers groupements élémentaires carbonés dans la détermination des fonctions chimiques des corps.

Dans ce même travail, j'ai rencontré une combinaison intéressante d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique. Elle se condense dans les vases refroidis avec un mélange réfrigérant, où l'on cherche à recueillir l'oxyde de méthyle monochloré, et se forme par l'union directe de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de méthyle en excès.

Ce corps offre l'exemple curieux d'une de ces combinaisons qu'on a appelées *moléculaires*, parce qu'elles n'obéissent pas aux lois ordinaires de l'atomicité, et qui est susceptible néanmoins d'exister à l'état de vapeur. Ce fait supprime la barrière que l'on avait prétendu élever entre les combinaisons atomiques et les combinaisons moléculaires et oblige à expliquer les unes et les autres par les mêmes principes. Nous pensons que cela n'est pas difficile et que l'atomicité, telle qu'elle est comprise par M. Wurtz, telle que l'avait établie dès l'origine l'infortuné Coupcr, suffit à la tâche. Pour le cas qui nous occupe, il est naturel d'admettre que l'oxygène, outre ses deux atomicités principales, possède deux atomicités supplémentaires qui servent à fixer l'acide chlorhydrique. Nous y sommes autorisés non pas seulement par le fait unique dont il s'agit, mais par l'existence des quadrantoxydes de H. Rose, par l'analogie de l'oxygène avec le soufre et le tellure, pour lesquels il est difficile, sinon impossible, de se contenter de la diatomicité pure et simple. On ne saurait d'ailleurs contester l'analogie de la combinaison dont nous nous occupons avec les intéressantes combinaisons d'iodure de méthyle et de sulfure de méthyle, découvertes par M. Cahours, et dans laquelle le soufre fonctionne évidemment comme tétratomique. Nous y sommes autorisés aussi par tant de cas connus et incontestables, dans lesquels nous voyons l'atomicité varier malgré les interprétations ingénieuses des partisans de l'atomicité absolue.

L'existence à l'état de vapeur de la combinaison d'oxyde de méthyle

4

et d'acide chlorhydrique a été démontrée par trois procédés différents. On a d'abord pris la densité de vapeur du produit en faisant varier les conditions de l'expérience, et l'on a reconnu que la densité est toujours plus forte que la densité théorique d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle sans condensation; il y a donc une condensation, c'est-à-dire une combinaison partielle. Les expériences ont montré que cette combinaison est d'autant moins complète que la température est plus élevée et la pression moindre. Elles ont prouvé aussi que la condensation gazeuse n'est pas encore complète dans les conditions où la vapeur se liquéfie, et que le liquide lui-même doit être considéré comme formé de la combinaison en proportions définies tenant en dissolution une portion de ses deux éléments. Une autre série d'expériences a été faite en absorbant par la potasse l'acide chlorhydrique contenu dans un volume donné de vapeur dont on connaissait la composition. On a toujours trouvé pour la diminution de volume résultant de cette absorption une quantité moindre que celle qui devrait correspondre à la composition du produit donnée par l'analyse; il y avait donc condensation.

Enfin on a obtenu encore des résultats concordants et plus frappants, peut-être, en mélangeant dans diverses conditions des volumes connus d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle. Toujours on a observé une contraction. On a pu facilement étudier par ce procédé l'influence de la composition du mélange sur la contraction, et l'on a reconnu que celle-ci est un minimum quand les deux composants sont employés à molécules égales. Un excès d'acide chlorhydrique ou d'oxyde de méthyle favorise la combinaison de la même manière. M. Berthelot a fait voir qu'il en est ainsi dans l'éthérification, et que l'addition d'un excès d'acide ou d'alcool au mélange fait à équivalents égaux fait croître la limite de l'éthérification.

Un fait curieux et pourtant parfaitement compréhensible est celui qui se produit quand on ajoute au mélange un gaz inerte comme de l'air; il y a alors une sorte de détente, résultant de ce que la condensation diminue par suite de la diminution de la pression supportée par l'oxyde de méthyle et l'acide chlorhydrique; de sorte que le volume du mélange final est plus grand que celui occupé par le mélange d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle, augmenté de celui de l'air.

Ces résultats sont importants en montrant la différence des actions exercées sur une vapeur en état de dissociation par un gaz inerte ou par un des éléments de la combinaison. M. Wurtz avait prévu cette propriété lorsqu'il a pris la densité de vapeur du perchlorure de phosphore dans la vapeur de protochlorure ou dans le chlore pour retarder la dissociation de la vapeur.

Nous pensons aussi qu'ils ont jeté un jour nouveau sur la manière dont on peut comprendre l'existence de ces nombreuses combinaisons, qui ne rentrent pas dans les lois de l'atomicité ordinaire : les combinaisons de sels, l'eau de cristallisation, certains periodures et bien d'autres.

9. *Modifications à introduire dans la notion d'homologie.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XII, p. 426. — Dictionnaire de Chimie pure et appliquée, de M. Wurtz, article *Composés homologues*.)

La connaissance d'un nombre considérable de corps isomériques a conduit à préciser la notion d'homologie qui confondait d'abord tous les isomères ayant une même fonction chimique. On peut remarquer d'abord que l'addition de CH^2 ou plutôt la substitution de CH^3 à H doit se faire dans ce qu'on peut nommer la *partie passive* de la molécule, dans la partie qui ne renferme pas le groupe caractéristique de la fonction. On peut ensuite distinguer les homologues de premier ordre, ceux où la partie passive de la molécule est une chaîne carbonée, renfermant le même nombre de groupes méthyliques CH^3, et les homologues de second ordre dans lesquels, la constitution de la partie passive variant, les divers termes ne renferment pas le même nombro de groupes terminaux CH^3. Il ne faut pas oublier que la partie passive n'est pas telle d'une manière absolue; elle peut l'être pour certaines réactions et devenir active pour d'autres. C'est ainsi que, pour l'acide acétique, la partie active dans l'action de la potasse ou de l'alcool est le groupe (CO^2H) caractéristique de la fonction acide, et la partie active dans l'action du chlore est précisément le groupe hydrocarboné qui était passif dans le premier cas.

10. *Sur l'existence de l'acétal pentachloré dans les résidus de préparation du chloral.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XXIII, p. 433.)

En étudiant des résidus de préparation du chloral, j'y ai reconnu l'existence d'un corps qui n'est autre que l'acétal pentachloré. Il est susceptible de perdre HCl par l'action de la potasse et fournit alors un corps non saturé. Par l'action de l'acide sulfurique, il donne du chloral; il doit donc avoir une constitution exprimée par la formule

$$CCl^3-CH(OC^2H^4Cl)^2 \quad \text{ou} \quad CCl^3-CH(OC^2H^5)(OC^2H^3Cl^2),$$

et le dérivé non saturé doit être

$$CCl^2-C(O^2C^4H^8Cl^2).$$

11. *Sur la constitution de l'acide phosphoreux et sur le phosphite d'éthyle.* (En commun avec M. J. Guérin.)

(Association française pour l'avancement des Sciences, session de Clermont. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XXVI, p. 1.)

On connaît la longue controverse qui dure encore sur la constitution de l'acide phosphoreux et des phosphites. Nous avons fait quelques expériences qui permettent du moins de se prononcer sur celle de l'éther phosphoreux. Le corps, mis en contact brusquement avec le brome, fournit du bromure d'éthyle et laisse un résidu non distillable qui paraît renfermer du métaphosphate d'éthyle. Si, au contraire, on ajoute le brome, en refroidissant et avec précaution, on obtient un produit incolore renfermant $Ph(OC^2H^5)Br^2$, que l'eau transforme immédiatement en phosphate d'éthyle et acide bromhydrique. Cette réaction est facile à comprendre si l'éther phosphoreux renferme du phosphore triatomique combiné avec trois groupes oxéthyle. Il est susceptible de fixer 2 atomes de brome qui, en présence de l'eau, s'échangent contre 1 atome d'oxygène.

TROISIÈME PARTIE.

TRAVAUX SUR LES COMBINAISONS DU SILICIUM.

Malgré de nombreux travaux et des discussions encore plus nombreuses, beaucoup de chimistes hésitaient encore sur le véritable poids atomique du silicium. L'autorité du grand nom de Berzélius avait fait pendant longtemps pencher la balance du côté de la formule SiO^3, attribuant au silicium le poids atomique $Si = 21$, malgré l'opinion contraire de M. Dumas, fondée sur la densité de vapeur du chlorure de silicium, qui avait conduit cet illustre savant à rapprocher, dès 1826, ce chlorure de ceux de titane et d'étain. Dans ces derniers temps toutefois, la considération des volumes de vapeur ayant pris une nouvelle importance entre les mains de Gerhardt et des chimistes qui ont suivi ses traces, l'opinion attribuant à la silice la formule SiO^2 avait repris faveur. Les beaux travaux de M. Marignac sur l'isomorphisme des fluostannates et des fluotitanates avec les fluosilicates, et les remarques de Gerhardt sur la densité de vapeur de l'éther silicique d'Ebelmen lui avaient servi d'appui. Elle s'était modifiée en ce sens que, le poids atomique de l'oxygène ayant été doublé, et celui du chlore étant resté simple, à la formule SiO^2 de la silice devait correspondre celle $SiCl^4$ du chlorure de silicium. Cette dernière expression avait déjà été proposée, en 1833, par M. Gaudin et adoptée beaucoup plus tard par M. Odling. Il en résultait pour la silice le poids atomique $Si = 28$. Toutefois il n'existait encore aucun argument chimique proprement dit qui obligeât à admettre cette valeur, les motifs tirés des densités de vapeur et ceux même déduits de l'isomorphisme pouvant être écartés comme n'étant pas absolument concluants, de même que l'avaient été, quoique à tort, les raisons chimiques tirées de la composition des fluosilicates et de l'action de l'acide silicique sur le carbonate de soude.

Avec mon ami et collaborateur M. Crafts, nous nous sommes proposé de trouver de pareils arguments chimiques tirés uniquement de

la manière la plus simple de formuler les composés du silicium, et nous avons été assez heureux pour rencontrer des faits en grand nombre qui nous semblent ne plus laisser d'hésitation sur le poids atomique qu'il convient d'adopter.

Nous avons en même temps rencontré des analogies remarquables entre le silicium et le carbone, analogies plus étroites que ne pouvait le faire prévoir le simple fait que ces éléments sont tous deux tétratomiques. Nous avons réussi à obtenir des corps dans lesquels un atome de silicium joue le même rôle que ferait un atome de carbone, et que l'on peut appeler *composés organiques du silicium* à un autre titre que les éthers siliciques.

Une autre série de travaux, entreprise avec mon ami M. Ladenburg, a porté sur les combinaisons que MM. Wöhler et Buff et M. Isidore Pierre avaient dérivées du silicium et du chlorure de silicium, et dont la composition semblait ne pas pouvoir être exprimée simplement avec le nouveau poids atomique $Si = 28$. Ces recherches ont conduit à attribuer à ces divers corps des formules en rapports extrêmement simples avec celle du chlorure de silicium et s'accordant par suite avec les conclusions déduites des faits antérieurement observés.

Étendues à d'autres combinaisons qui n'étaient pas encore connues, elles ont fourni des faits intéressants, relatifs, soit aux composés oxygénés du silicium, soit aux composés organosiliciques, et multiplié le nombre de ces derniers. La découverte de l'hexa-iodure de silicium et de ses dérivés a montré que le silicium jouit comme le carbone de la propriété de se saturer partiellement lui-même, et qu'il peut servir à construire des édifices moléculaires compliqués, comme l'élément organique par excellence.

1. *Recherches sur les éthers siliciques.* (En commun avec M. J.-M. Crafts.)

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVI, p. 590; t. LX, p. 970. — Bulletin de la Société chimique, 1863, p. 174 et 238; 2e série, t. III, p. 356. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. IX, p. 5.)

L'action du chlorure de silicium sur l'éther silicique, ce composé si remarquable découvert par Ebelmen, a fourni une série de composés

chlorés venant se placer entre le silicate éthylique et le chlorure de silicium, et renfermant 1, 2 et 3 atomes de chlore :

$$Si(C^2H^5O)^4,\quad SiCl(C^2H^5O)^3,\quad SiCl^2(C^2H^5O)^2,\quad SiCl^3(C^2H^5O),\quad SiCl^4.$$

Nous les avons nommés *monochlorhydrine, dichlorhydrine, trichlorhydrine éthylsiliciques*. Ils ont avec l'éther silicique des relations analogues à celle qu'aurait, par exemple, la diéthyline de la monochlorhydrine glycérique avec la triéthyline :

$$C^3H^5Cl(C^2H^5O)^2,\quad C^3H^5(C^2H^5O)^3,$$

ou l'éther chlorolactique avec le lactate diéthylique :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\} O, \quad \left.\begin{matrix} C^3H^4O \\ (C^2H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$
$$Cl$$

Ces chlorhydrines ont permis de préparer plusieurs éthers mixtes éthylamyliques, éthylméthyliques et méthylamyliques, correspondant aux chlorhydrines et pouvant servir aussi bien que ces dernières à démontrer l'indivisibilité de la formule

$$Si(C^2H^5O)^4,$$

que Gerhardt écrivait encore

$$Si^4(C^2H^5O)^4,$$

et qu'Ebelmen avait écrite comme expression immédiate de la composition

$$SiOC^4H^5O \quad (Si = 7,\ O = 8,\ C = 6,\ H = 1).$$

L'étude du silicate de méthyle, qui n'avait pas encore été obtenu, a conduit à des résultats exactement du même ordre.

En examinant les produits de la préparation de l'éther silicique bouillant à une température supérieure à celle de l'ébullition du silicate normal, nous avons rencontré un éther nouveau, le *disilicate hexéthylique*, qui correspond au premier anhydride que l'on peut dériver do l'acide silicique normal, $Si(OH)^4$, en condensant 2 molécules avec élimination de 1 molécule d'eau. Cet éther, parfaitement défini, peut, encore moins que la chlorhydrine et les éthers mixtes, se formuler

d'une manière simple avec le poids atomique Si = 21. Il faudrait, en effet, lui attribuer la formule

$$Si^8O^3(C^2H^5O)^{18} \quad (Si = 21),$$

au lieu de celle

$$Si^2O(C^2H^5O)^6 \quad (Si = 28).$$

En préparant l'éther siliciméthylique, nous avons obtenu un *disilicate hexaméthylique* ayant la même constitution et des propriétés analogues à celles du corps dont nous venons de parler.

Nous ne sommes pas parvenus, malgré des essais nombreux et variés, à isoler les deux corps qu'Ebelmen avait décrits sous le nom de *bisilicate* et de *tétrasilicate éthylique*. Non-seulement nous ne les avons pas trouvés dans les produits supérieurs provenant de l'action de l'alcool aqueux sur le chlorure de silicium, mais nous n'avons pas obtenu de produit défini dans des réactions qui semblaient devoir les fournir. Nous avons mis d'autant plus de soin à cette recherche qu'il y avait un grand intérêt à retrouver des composés dont la théorie indiquait l'existence, et qui avaient été décrits par un chimiste d'une haute valeur.

L'action de l'acide acétique anhydre sur l'éther silicique nous a fourni une silico-acétine éthylique, corps que l'on peut regarder comme de l'éther silicique dans lequel un groupe éthylique est remplacé par le radical acétyle.

L'acide borique fondu réagit aussi sur l'éther silicique et donne, non pas, comme on pouvait l'espérer, un borosilicate éthylique, mais de l'éther borique et des polysilicates éthyliques. M. Crafts a depuis lors employé cette réaction pour préparer l'éther arsénieux au moyen de l'acide arsénieux et de l'éther silicique.

2. *Action du brome sur l'éther silicique* (en commun avec M. Ladenburg) *et du bromure de silicium sur le même corps.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. IX, p. 1 et 177.)

Le brome, en réagissant sur l'éther silicique, ne fournit pas de composé silicique bromé ; on obtient seulement du bromure d'éthyle, du bromal et des éthers polysiliciques.

Le bromure de silicium, chauffé avec le même éther (1 molécule pour 3 d'éther), ne donne pas de monobromhydrine, comme on aurait pu s'y attendre; tout le brome se retrouve à l'état de bromure d'éthyle, et il reste dans le vase distillatoire un produit qui a la composition du bisilicate d'Ebelmen, mais qui ne présente pas les propriétés d'un composé défini.

3. *Recherches sur le silicium-éthyle et sur le silicium-méthyle* (en commun avec M. Crafts.)

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LVI, p. 590; t. LX, p. 970. — Bulletin de la Société chimique, 1863, p. 258; 2e série, t. III, p. 356. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XIX, p. 334.)

Les divers travaux exécutés sur les combinaisons des radicaux alcooliques avec les métaux et avec les métalloïdes, par MM. Bunsen, Lœwig, Frankland, Cahours, etc., avaient donné des résultats si importants pour la fixation de l'atomicité de ces éléments, qu'en se préoccupant de l'étude du silicium à ce point de vue, on ne pouvait pas négliger de tenter cette voie.

Nous avons réussi à obtenir, par l'action du chlorure de silicium sur le zinc-éthyle, le *silicium-éthyle*, corps répondant exactement au biéthyde stannique de M. Frankland, et renfermant quatre fois le radical éthyle uni à un atome de silicium. Ce corps, remarquable par sa stabilité, qui le distingue à un haut degré des éthers siliciques si facilement altérables par l'humidité, et qui peut être impunément chauffé avec la potasse et traité par l'acide sulfurique concentré, rappelle par son apparence certains hydrocarbures.

Cette analogie n'est pas purement extérieure; elle se poursuit dans diverses réactions, dont la plus importante est celle du chlore.

Ce réactif transforme le silicium-éthyle en produits de substitution, exactement comme il le fait pour les hydrocarbures saturés, et la substitution s'opère avec déplacement d'hydrogène seulement et non pas d'un ou plusieurs radicaux éthyliques, comme cela arrive pour le biéthyde stannique, qui est transformé par l'iode en iodure de stantriéthyle, avec production d'iodure d'éthyle. Le carbone est donc lié au silicium d'une manière beaucoup plus énergique qu'il ne l'est à l'étain, et

avec une solidité comparable à celle qui attache entre eux les atomes de carbone eux-mêmes. Dans cette remarque se trouve le germe d'une sorte de chimie organique mixte dans laquelle les produits, au lieu d'avoir un noyau central purement carboné, ont un pareil noyau formé à la fois de carbone et de silicium. On verra plus loin le développement de cette idée. L'existence d'un silicium-éthyle monochloré prouve en outre d'une manière irréfragable que le silicium-éthyle renferme au moins quatre fois le groupe éthylique.

Le *silicium-méthyle* a été préparé comme le silicium-éthyle, quoique avec de plus grandes difficultés : corps très-volatil, il se prêtait moins que le silicium-éthyle à une étude approfondie; aussi nous sommes-nous contentés de constater ses principales propriétés.

La formation du silicium-éthyle et la constitution qu'indique ce mode de formation n'ont pas été sans influence sur le développement des idées qui ont cours actuellement sur la constitution de certains hydrocarbures. En se reportant au travail indiqué dans la première Partie (**10**), et relatif à un nouvel hydrocarbure, on pourra s'en convaincre.

4. *Sur un alcool nouveau dans lequel une partie du carbone est remplacée par du silicium. Hydrate de silico-nonyle* (en commun avec M. Crafts).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXI, p. 792.)

Ayant obtenu, par l'action du chlore sur le silicium-éthyle, des produits de substitution chlorés, nous devions nécessairement essayer de les traiter de manière à dériver de ces corps d'autres produits oxygénés, etc., et spécialement des alcools, comme l'avaient fait MM. Pelouze et Cahours avec les hydrocarbures du pétrole. Après des difficultés provenant de l'impossibilité où nous nous étions trouvés de séparer le produit monochloré du produit dichloré par distillation fractionnée, nous avons fini par découvrir une méthode qui a permis d'isoler ces corps : c'est l'action à une température ménagée de l'acétate de potasse en solution alcoolique. Le corps dichloré est attaqué le premier, et l'on peut séparer le corps monochloré

$$Si(C^2H^5)^3C^2H^4Cl$$

non altéré. Ce dernier, soumis au même traitement, mais à une température plus élevée, se transforme en un acétate

$$SiC^8H^{19}(O^2C^2H^3).$$

Cet acétate est lui-même saponifiable par la potasse et donne un alcool que l'on peut appeler *hydrate de silico-nonyle* en désignant par le nom de *silico-nonyle* un radical mono-atomique analogue au nonyle, mais dans lequel 1 atome de carbone est remplacé par du silicium.

Cet alcool renferme, comme cela doit être, en tant qu'alcool monoatomique, 1 atome d'hydrogène remplaçable par du sodium, et fournit un composé sodé qui, traité à son tour par l'eau, régénère l'alcool primitif.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que les propriétés physiques de ce corps sont entièrement semblables à celles de certains alcools purement carbonés. On peut donc parler, dans ce cas, d'une substitution du silicium au carbone dans le sens primitif de ce mot.

5. *Sur l'oxyde de silicium-triéthyle* (en commun avec M. Crafts).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXI, p. 792; t. LXVII, p. 530.)

Dans la préparation du silicium-éthyle, il se forme toujours une certaine quantité d'un corps soluble dans l'acide sulfurique et précipitable de sa solution par l'eau, tandis que le silicium-éthyle est insoluble dans ce réactif. Ce corps est l'*oxyde de silicium-triéthyle*, c'est-à-dire qu'il résulte du remplacement, dans 2 molécules de silicium-éthyle, de deux fois le radical éthyle par 1 atome d'oxygène :

$$O\left\{\begin{array}{l}Si(C^2H^5)^3\\ Si(C^2H^5)^3\end{array}\right.$$

C'est une sorte d'éther qu'on pourrait encore désigner par le nom d'*oxyde de silico-heptyle*, car il contient deux fois le radical monoatomique silico-heptyle, $Si(C^2H^5)^3$, lié par 1 atome d'oxygène, comme l'oxyde d'éthyle contient deux groupes éthyliques reliés aussi par 1 atome d'oxygène.

Ce corps prend encore naissance quand on traite par la potasse le silicium-éthyle bichloré, ou le produit de l'action du brome sur le silicium-éthyle.

La première de ces deux réactions est remarquable en ce qu'elle démontre que, dans le silicium-éthyle dichloré, les deux atomes de chlore sont venus s'introduire dans le même groupe éthylique. Dans l'action de la potasse, ce groupe se détache, avec les deux atomes de chlore qu'il renferme, et il ne reste que le radical $Si(C^2H^5)^3$.

Depuis, en étudiant l'oxychlorure de silicium, que nous avons découvert, M. Ladenburg et moi, nous avons reconnu qu'il se transforme en ce même oxyde de silicium-triéthyle, lorsqu'on le chauffe avec du zinc-éthyle.

6. *Sur le silicichloroforme, l'éther siliciformique tribasique, l'hydrogène silicé et l'anhydride siliciformique* (en commun avec M. Ladenburg).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIV, p. 357. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. VII, p. 322. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XXIII, p. 430.)

MM. Wöhler et Buff avaient fait connaître une série de composés très-intéressants obtenus en faisant réagir les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique sur le silicium à une température n'atteignant pas le rouge. Ils avaient attribué aux corps obtenus dans ces circonstances une composition ($Si^2Cl^3 + 2HCl$ pour le corps chloré) difficile à concilier avec la formule adoptée pour le chlorure de silicium, et mise, il nous semble, hors de doute par les travaux que nous venons de rappeler. Une étude approfondie du corps chloré a montré que sa véritable formule est $SiCl^3H$, qui s'accorde avec la grande volatilité du produit, et qui en fait un dérivé du chlorure de silicium, dans lequel un atome de chlore est remplacé par un atome d'hydrogène. On peut également le rapprocher du chloroforme, dont il ne diffère que par un atome de silicium remplaçant un atome de carbone. C'est pourquoi nous l'avons appelé *silicichloroforme*. De même que le chloroforme fournit un dérivé éthéré, l'éther formique tribasique de M. Kay, le silicichloroforme en donne également un, que nous avons appelé *l'éther*

siliciformique tribasique :

$$CCl^3H, \quad \underbrace{CH(C^2H^5O)^3}_{\text{Éther de Kay.}}, \quad SiCl^3H, \quad \underbrace{SiH(C^2H^5O)^3}_{\text{Éther siliciformique tribasique.}}$$

Ce corps s'obtient comme l'éther silicique, par la réaction du chlorure sur l'alcool absolu. Il est remarquable par une propriété très-inattendue, celle de se décomposer lorsqu'on le chauffe doucement avec du sodium, en dégageant de l'hydrogène silicé et en donnant du silicate d'éthyle normal. Le sodium n'intervient d'ailleurs pas d'une manière sensible dans la réaction.

Nous avons eu ainsi le moyen de préparer pour la première fois l'hydrogène silicé à l'état de pureté, et nous avons pu analyser ce gaz, qui quadruple de volume par l'action d'une solution de potasse, et dont par conséquent la formule est SiH^4.

Le silicichloroforme est décomposé par l'eau avec formation d'une matière blanche qui se décompose dans l'eau tiède avec dégagement lent de bulles d'hydrogène, mais qui se conserve bien après dessiccation ; elle se dissout rapidement dans la potasse avec dégagement d'hydrogène. L'analyse de ce produit a montré qu'il renferme $Si^2H^2O^3$. On peut interpréter sa constitution en le regardant comme un *anhydride siliciformique :*

$$O\left\{\begin{matrix}SiHO\\SiHO\end{matrix}\right.$$

On comprend facilement son mode de production à l'aide du silicichloroforme, les trois atomes de chlore étant remplacés, dans ce dernier, par un atome et demi d'oxygène.

Dans tous ces corps est contenu un groupe SiH qui fonctionne comme un radical triatomique; c'est le premier exemple d'un pareil radical hydrosilicé ; il nous montre le silicium comme ayant, en commun avec le carbone, cette propriété, de former par son union avec l'hydrogène des groupes stables pouvant passer d'une combinaison dans une autre.

Le silicichloroforme est transformé par l'action du brome, avec l'aide de la chaleur et avec mise en liberté d'acide bromhydrique, en un *chlorobromure de silicium*, $SiCl^3Br$, dont l'existence suffit pour démontrer la nécessité d'admettre la formule $SiCl^4$ pour le chlorure de silicium.

7. *Sur un mercaptan silicique* (en commun avec M. Ladenburg).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIV, p. 1095. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. VII, p. 472. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XXVII, p. 416.)

M. Isidore Pierre a fait connaître, il y a longtemps, un composé du silicium renfermant du chlore et du soufre, obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chlorure de silicium au rouge. La formule donnée pour ce corps

$$SiCl^2S \quad (Si = 21, S = 16)$$

ne s'accordait pas avec la tétratomicité du silicium, et avait même servi d'argument en faveur de la formule

$$SiO^3$$

de la silice. Ayant préparé une assez grande quantité de ce composé à l'état de pureté, nous avons trouvé qu'il renferme le chlore et le soufre dans les rapports atomiques de 3 à 1 pour 1 atome de silicium. Cette composition anormale nous ayant donné l'éveil, nous avons reconnu que le corps renfermait en plus 1 atome d'hydrogène qui venait ainsi saturer l'atomicité libre du soufre, comme dans l'alcool, par exemple, le même élément sature une atomicité libre de l'oxygène en constituant ce qu'on a appelé *hydrogène typique* ou *alcoolique*. Nous avons mis hors de doute cette présence de l'hydrogène en recueillant ce dernier à l'état de gaz, après avoir décomposé le chlorosulfure par le cuivre. Nous l'avons également dosé à l'état d'eau.

Nous avons trouvé encore un autre moyen plus commode de prouver la présence de l'hydrogène en question : c'est de le traiter par le brome. On voit aussitôt se dégager en abondance de l'acide bromhydrique; il se forme du bromure de soufre, et en même temps un chlorobromure de silicium identique avec celui qui se produit dans l'action du brome sur le silicichloroforme. L'alcool absolu en excès transforme ce corps en éther silicique normal avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

D'après sa constitution

$$Si \left\{ \begin{matrix} Cl^3 \\ SH \end{matrix} \right.$$

le corps nouveau pouvait être comparé à un mercaptan, et nous lui avons donné le nom de *silicimercaptan trichloré*. Nous avons d'ailleurs constaté que le mercaptan éthylique, ou sulfhydrate d'éthyle, se comporte avec le brome d'une manière tout à fait analogue et donne, avec dégagement d'acide bromhydrique, du bromure d'éthyle et du bromure de soufre. Dans le cas actuel, une analogie de réaction se joint à l'analogie de constitution pour rapprocher le composé silicique des composés carbonés. Il peut fort bien ne pas en être toujours de même, la différence entre les propriétés des éléments, silicium et carbone, subsistant néanmoins, malgré tout ce qui les rapproche d'ailleurs.

8. *Sur un anhydride mixte silico-acétique* (en commun avec M. Ladenburg).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXIV, p. 1083. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. VII, p. 65. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XXVII, p. 428.)

Ce corps, type d'une classe nouvelle de composés, les anhydrides mixtes des acides polyatomiques et mono-atomiques, a été obtenu par l'action du chlorure de silicium sur l'acide acétique cristallisable. La réaction qui lui donne naissance est de tous points semblable à celle qui fournit le silicate éthylique.

Il contient

$$Si(O^2C^2H^3)^4,$$

ou, si l'on veut, l'acide silicique uni à 2 molécules d'acide acétique anhydre

$$SiO^2 + 2\left(\begin{matrix} C^2H^3O \\ C^2H^3O \end{matrix} \right\} O \Big)$$

Il est cristallisable par fusion ou par évaporation de sa dissolution éthérée, et peut être distillé dans le vide.

9. *Sur l'iodure de silicium et sur le siliciodoforme.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. IX, p. 1; t. X, p. 82. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVII, p. 98. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XXV, p. 423.)

Ce corps, qui n'était pas encore connu, a été obtenu en faisant passer, dans un courant d'acide carbonique, de l'iode en vapeur sur du silicium chauffé au rouge. C'est un beau produit cristallisable, qui peut être distillé dans un courant d'acide carbonique, qui brûle quand on le chauffe à l'air et dont la composition, SiI^4, répond à celle du chlorure et du bromure de silicium. Sa forme cristalline est cubique.

En faisant réagir, comme l'ont fait MM. Wöhler et Buff, l'acide iodhydrique, au-dessous du rouge, sur le silicium, on obtient un produit qui avait été regardé comme un corps $Si^2I^3 + 2HI$, mais qui n'est autre chose que le même iodure mélangé avec une très-petite proportion d'un corps que l'on peut appeler *siliciodoforme*. En faisant réagir sur le silicium un mélange d'acide iodhydrique et d'hydrogène, j'ai augmenté notablement la proportion du corps hydrogéné qui se forme, et j'ai réussi à isoler le siliciodoforme, liquide extrêmement dense, très-réfringent. Ses propriétés chimiques se rapprochent de celles du silicichloroforme.

10. *Sur un oxychlorure de silicium* (en commun avec M. Ladenburg).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVI, p. 530.)

En faisant passer du chlorure de silicium dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, on remarque qu'il se forme une petite quantité d'un corps bouillant plus haut que le chlorure de silicium, et qui n'est autre chose qu'un oxychlorure :

$$O\left\{\begin{array}{l}SiCl^3\\SiCl^3\end{array}\right.$$

On voit que ce corps a pris naissance par la substitution, à 1 atome

de chlore du chlorure de silicium, de $\frac{1}{2}$atome d'oxygène: 1 atome d'oxygène relie donc deux groupes $SiCl^3$.

L'oxygène de ce composé provient en partie de l'oxygène du feldspath formant la couverte du tube. Toutefois l'oxychlorure se forme en plus grande proportion quand on fait intervenir dans la réaction un courant d'air. Il y a alors mise en liberté d'une proportion notable de chlore; ce dernier élément paraît donc, au moins en partie, être déplacé directement par l'oxygène de l'air.

La production de cet oxychlorure est intéressante, parce que ce corps appartient à un type de composés siliciques très-stable, et qui paraît avoir une grande tendance à se former. Le disilicate hexéthylique et l'oxyde de silicium-triéthyle appartiennent évidemment au même type :

$$O\left\{\begin{matrix}Si(C^2H^5O)^3\\Si(C^2H^5O)^3\end{matrix}\right. \quad O\left\{\begin{matrix}Si(C^2H^5)^3\\Si(C^2H^5)^3\end{matrix}\right.$$

Nous avons pu, en effet, obtenir l'un et l'autre de ces deux composés en faisant réagir sur l'oxychlorure de silicium l'alcool absolu pour le premier, le zinc-éthyle pour le second.

Nous avons constaté que, dans la réaction du zinc-éthyle sur l'oxychlorure, il y a formation de silicium-éthyle en même temps que d'oxyde de silicium-triéthyle. L'oxygène est remplacé par de l'éthyle en même temps que le chlore : c'est une réaction analogue à celle par laquelle M. Frankland a obtenu son éther diéthoxalique. L'oxyde de silicium-triéthyle, traité par le zinc-éthyle, n'est pas attaqué même à une température élevée.

MM. Troost et Hautefeuille ont fait voir depuis que l'action de la chaleur transforme l'oxychlorure précédent en d'autres oxychlorures, avec mise en liberté de chlorure de silicium.

11. *Sur les dérivés d'un radical allyle, dans lequel un atome de carbone est remplacé par du silicium* (en commun avec M. Ladenburg).

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVI, p. 816, et t. LXX, p. 1407.)

Lorsqu'on chauffe la monochlorhydrine éthylsilicique avec du zinc-éthyle jusqu'à l'ébullition, on ne voit pas se produire de réaction; mais,

si l'on ajoute quelques fragments de sodium au mélange porté à une douce chaleur, on constate la production immédiate d'un gaz chloré (chlorure d'éthyle), et la réaction, si on ne la modère pas, peut devenir extrêmement vive. Le produit qu'on obtient en distillant quand il n'y a presque plus de dégagement gazeux est formé en très-grande partie d'une sorte de composé intermédiaire entre le silicium-éthyle et l'éther silicique. Le chlore de la monochlorhydrine a été remplacé par de l'éthyle, et il s'est formé le corps $Si(C^2H^5)(C^2H^5O)^3$, qui participe de l'extrême stabilité du silicium-éthyle. Pour le décomposer entièrement et transformer le silicium en silice, il faut le chauffer avec l'acide azotique au-dessus de 200 degrés.

D'autre part, le même corps est attaqué très-vivement par la potasse très-concentrée et chaude; de l'alcool est mis en liberté, et le corps éthéré disparaît. En neutralisant ensuite la potasse, on voit se produire un précipité blanc floconneux ressemblant à la silice : c'est un corps carboné jouant le rôle d'un acide faible et renfermant $SiC^2H^5O^2H$.

Le composé éthéré s'est dédoublé à la façon de l'éther formique de Kay, et, comme ce dernier fournit de l'alcool et de l'acide formique, il a donné aussi de l'alcool et un acide que l'on peut appeler *silicopropionique*.

Nous avons obtenu aussi l'acide silicopropionique en faisant réagir sur l'éther silicopropionique tribasique le chlorure d'acétyle; il se forme ainsi un composé qui est le trichlorure, correspondant à l'éther, et de l'éther acétique. L'action de l'eau sur le mélange fournit l'acide silicopropionique, qui peut être considéré comme l'anhydride du précédent.

Cet acide est soluble de nouveau dans la potasse, et la solution neutralisée donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc renfermant avec l'argent un acide silico-organique. Il est précipité de sa solution, non pas par l'acide chlorhydrique, mais par le sel ammoniac, comme l'acide silicique.

On voit que le corps éthéré peut être considéré comme renfermant le radical $Si(C^2H^5)'''$ uni à trois fois le groupe oxéthyle. Ce radical triatomique peut être comparé à l'allyle, et le corps lui-même serait la triéthyline d'une sorte de glycérine silicée, qui n'existe pas à l'état libre.

Par ce travail, un pas nouveau a été fait dans la connaissance des combinaisons organiques du silicium : à un alcool silicé (hydrate de silicononyle), à des éthers de cet alcool (chlorure, acétate), à un éther (oxyde de silicium triéthyle), sont venus s'ajouter un éther d'un alcool triatomique et un acide monoatomique.

12. *Sur l'hexa-iodure, l'hexabromure et l'hexachlorure de silicium.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XI, p. 186; t. XIII, p. 3. — Berichte der deutschen Chem. Gesellsch., t. II, p. 715 et 747. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XVI, p. 244. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXIII, p. 497 et 1011.)

En faisant réagir l'argent métallique sur l'iodure de silicium à une température voisine de l'ébullition de ce corps, j'ai réussi à obtenir un hexa-iodure de silicium

$$2\,SiI^4 + 2\,Ag = 2\,AgI + Si^2I^6.$$

Ce corps est solide, incolore; il cristallise dans le type hexagonal. Il est le premier terme de ce qu'on peut appeler la série éthylique du silicium, c'est-à-dire que 2 atomes de silicium s'y saturent réciproquement en partie, comme 2 atomes de carbone dans la série éthylique proprement dite.

L'action du brome et du chlore sur l'hexa-iodure de silicium a permis d'obtenir les hexabromure et hexachlorure correspondants. Le dernier est volatil sans décomposition, tandis que l'hexa-iodure ne l'est pas.

MM. Troost et Hautefeuille ont depuis retrouvé l'hexachlorure par un procédé différent.

13. *Sur la série éthylique du silicium* (en commun avec M. Ladenburg.)

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXVIII, p. 920. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XII, p. 92.)

Nous avons étudié les divers dérivés de l'hexa-iodure de silicium, entre autres l'*hydrate silicioxalique*, qui est pour le silicium ce que l'acide

oxalique est pour le carbone, et qui s'obtient simplement par l'action de l'eau. Ce n'est pas un acide; l'action des alcalis le décompose avec mise en liberté d'hydrogène en le transformant en silice.

Le *silicium-hexéthyl* résulte de l'action du zinc-éthyle sur l'hexaiodure. Il ressemble beaucoup au silicium-tétréthyle par ses propriétés.

14. *Transformation de l'iodure de silicium en éther silicique.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XVII, p. 290.)

L'éther silicique ne peut pas s'obtenir par l'action de l'alcool sur l'iodure de silicium. Il se produit de l'iodure d'éthyle et des polysilicates éthyliques; mais on peut réussir à préparer un éther en chauffant l'iodure de silicium avec de l'éther pur et anhydre. Il se forme de l'iodure d'éthyle et du silicate d'éthyle.

15. *Action de l'étincelle électrique sur l'hydrogène silicé.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XI, p. 2.)

L'action de l'étincelle électrique décompose entièrement l'hydrogène silicé. On ne peut donc espérer, comme je l'avais pensé et essayé, obtenir ce gaz en faisant passer l'arc électrique entre des pôles du silicium, dans une atmosphère d'hydrogène.

16. *Sur une trichlorhydrine titanique* (en commun avec M. Crafts).

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XIV, p. 98. — Berichte der deutschen Chem. Gesellsch., t. III, p. 610.)

En chauffant ensemble de l'éther pur et anhydre et du chlorure de titane, nous avons obtenu un produit distillable et cristallisable qui est une trichlorhydrine titanique, ou, si l'on aime mieux, le tétrachlorure de titane avec remplacement d'un atome de chlore par une fois le groupe oxéthyle. C'est le premier dérivé éthéré du titane qui ait été

préparé. Depuis, M. Demarçay a réussi à en obtenir plusieurs autres, parmi lesquels le plus important est l'éther titanique.

17. *Sur diverses combinaisons du titane* (en commun avec M. Guérin).

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XXI, p. 141 et 241; t. XXII; t. XXIII, p. 289, 481 et 482; t. XXIV, p. 530. — Comptes rendus, t. LXXXI, p. 889; t. LXXXII, p. 509. — Annales de Chimie et de Physique, t. VIII, p. 24.)

L'étude des chlorures connus de titane, tétrachlorure et hexachlorure (ce dernier découvert par Ebelmen) a conduit à la découverte d'un nouveau composé, le *protochlorure* ou *dichlorure titanique*. Ce corps s'obtient par la décomposition de l'hexachlorure de titane dans une atmosphère d'hydrogène. Il est extrêmement avide d'oxygène et décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène; il est assez avide de chlore pour enlever cet élément au chlorure d'argent lorsqu'on le chauffe avec lui.

On a obtenu en même temps, accidentellement ou dans des préparations faites spécialement pour cela, un *oxychlorure de titane* $Ti^2O^2Cl^2$ qui correspond non au tétrachlorure, mais à l'hexachlorure, et qui dégage de l'hydrogène lorsqu'on le chauffe avec la potasse ou l'ammoniaque. C'est un corps cristallisé en jolies lames rectangulaires rouge brun, qui s'altère lentement à l'air et devient blanc en conservant sa forme.

La préparation de l'oxychlorure précédent nous a conduits à faire réagir un mélange d'hydrogène et de chlorure de titane sur l'acide titanique. Nous avons obtenu de la sorte le *sesquioxyde de titane* cristallisé. Les cristaux, quoique très-petits, mais fort brillants, d'un rouge de cuivre, ont pu être mesurés, et, chose curieuse, ils présentent exactement la forme et presque les angles du fer oligiste. Ce fait, rapproché de l'existence des fers titanés de composition très-variable, prouve l'isomorphisme du sesquioxyde de titane avec le sesquioxyde de fer, et avec la combinaison $TiFeO^3$. La question controversée de la constitution des fers titanés est donc résolue par des faits qui concilient les opinions opposées en apparence de G. Rose et de Mosander. En même

temps, on voit se manifester des rapprochements assez inattendus entre le titane et le fer, rapprochements qui s'appuient également sur l'analogie des hexachlorures, des protochlorures, etc.

Nous avons reconnu que l'action du chlorure de titane sur les fers titanés donne lieu à la volatilisation du fer à l'état de chlorure et à la cristallisation de l'acide titanique.

Le chlore, ou un mélange de chlore et d'acide chlorhydrique, enlève de même le fer et permet d'arriver à une séparation complète du titane et du fer.

Nous avons étudié enfin les azotures de titane et reconnu qu'ils sont loin d'être aussi nombreux que l'avait pensé M. Wöhler. Outre l'azoture de Liebig, Ti^3Az^4, qui s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de titane, nous n'avons pu en obtenir qu'un seul autre, correspondant à l'hexachlorure, comme le premier au tétrachlorure. Il se forme par l'action suffisamment prolongée à haute température de l'ammoniaque sur l'acide titanique. On l'obtient également par l'action de la chaleur sur l'azoture Ti^3Az^4, dans un courant d'hydrogène. Sa composition est exprimée par la formule TiAz, qui doit s'écrire Ti^2Az^2.

M. Joly, à l'occasion de ses recherches sur les azotures de tantale et de niobium, s'est occupé également de ceux de titane et a trouvé des résultats tout à fait d'accord avec les nôtres.

En résumé, le titane, par certaines de ses propriétés et certains de ses composés, se rapproche du silicium: c'est ce qui a lieu pour le titane tétratomique proprement dit. Mais les composés du titane Ti^2 hexatomique offrent une analogie beaucoup plus grande avec ceux de Fe^2 également hexatomique.

QUATRIÈME PARTIE.

TRAVAUX DE MINÉRALOGIE, DE CRISTALLOGRAPHIE ET DE CRISTALLOPHYSIQUE

1. *Sur un cristal de diamant hémitrope.*

(Dufrénoy, Traité de Minéralogie, 2e édition, t. II, p. 92; 1856.)

Ce cristal, d'une forme assez compliquée, appartient à la collection du Muséum; il m'avait été confié par M. Dufrénoy, qui a reproduit ma détermination et mon dessin dans la deuxième édition de son *Traité de Minéralogie*.

2. *Sur deux cristaux de zircon basés.*

(Annales des Mines, 5e série, t. IX, p. 629.)

Cette variété de forme n'était pas connue; elle a été décrite d'après deux échantillons de la collection de l'École des Mines.

3. *Sur la pyro-électricité dans les cristaux bons conducteurs de l'électricité et sur la relation pouvant exister entre les propriétés thermo-électriques et l'hémiédrie.*

L'Institut, 28e année, p. 420. — Annales de Chimie et de Physique, 4e série, t. XXII, p. 79. — Comptes rendus, t. LXXVIII, p. 508.

Après avoir étudié les phénomènes thermo-électriques si curieux découverts par M. Marbach dans les cristaux de pyrite, je suis parvenu à reconnaître à des indices extérieurs, sur certains cristaux maclés, la présence des deux variétés de pouvoir thermo-électrique opposé, et à limiter les plages appartenant à l'une ou à l'autre variété. Des expériences étendues des cristaux de pyrite à divers autres cristaux hémièdres à faces parallèles ont montré que, malgré la différence de symétrie qui distingue les deux extrémités des axes cristallographiques,

dans les formes affectées de ce mode d'hémiédrie, il n'existe pas, sur ces cristaux, de pyro-électricité sensible. Les phénomènes spéciaux que présente la pyrite, et qui pourraient être pris pour le résultat de propriétés pyro-électriques, sont dus simplement à l'existence de macles appartenant aux deux variétés thermo-électriques.

Au contraire, le cuivre gris et le cuivre pyriteux, étudiés avec des galvanomètres à long fil, ont donné tous les phénomènes de la pyro-électricité, modifiés, comme ils doivent être, par la conductibilité plus grande des cristaux. On n'avait pas encore reconnu cette propriété dans les cristaux bons conducteurs de l'électricité et présentant des formes hémièdres à faces inclinées. J'ai fait voir que les substances en lames à faces parallèles se comportent comme le feraient des tétraèdres de même signe thermo-électrique par rapport au platine.

Quant aux cristaux présentant deux variétés thermo-électriques de signes contraires, j'ai émis l'hypothèse que cette propriété physique pouvait être en relation avec l'hémiédrie à faces parallèles.

G. Rose a pensé pouvoir démontrer cette corrélation dans un Mémoire étendu inséré aux *Annales de Poggendorff*. Je crois avoir fait voir qu'en raison même du mode d'hémiédrie des cristaux de pyrite, il n'est pas possible de distinguer le cristal gauche du cristal droit. On ne peut donc pas établir par expérience une liaison entre les variétés droite et gauche thermo-électriques et les cristaux droits et gauches.

L'erreur de G. Rose a consisté principalement en ce qu'il a pris le sens des hémièdres d'une manière absolue, et a considéré comme droits tous les dodécaèdres pentagonaux de même situation, regardant comme gauches ceux de situation inverse. Or la notion de gauche et de droite n'a rien d'absolu : sur certains cristaux de quartz, outre les plagièdres en relation de la façon connue avec le pouvoir rotatoire, on peut en trouver d'autres en situation inverse, qui devraient par conséquent indiquer un pouvoir rotatoire opposé de celui qui existe en réalité dans les cristaux. Si ces facettes existaient seules, on aurait été conduit à attribuer aux hémièdres de gauche ce que l'on attribue aux hémièdres de droite et réciproquement; mais la relation n'en existerait pas moins dans sa généralité, et dans ce qu'elle a surtout de caractéristique, dans sa situation opposée.

En réalité, sur un même cristal de pyrite, un certain dodécaèdre

pentagonal b^x peut exister en même temps qu'un autre b^y de situation opposée, sans que le cristal soit mâclé et sans qu'il présente les deux variétés thermo-électriques réunies.

Il en résulte que ce n'est pas l'examen des cristaux de pyrite et de cobaltine qui peut conduire à établir d'une façon certaine la relation entre l'hémiédrie à faces parallèles et l'opposition de signes thermo-électriques. Pour y arriver, il faudrait examiner un grand nombre de substances diverses, hémièdres à faces parallèles, et trouver sur toutes l'existence de deux variétés thermo-électriques.

4. *Sur le dimorphisme du sulfure de zinc.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LII, p. 983; t. LXII, p. 1001.)

J'ai découvert, sur un échantillon appartenant à l'École des Mines, l'existence d'une espèce minéralogique nouvelle, le zinc sulfuré hexagonal, isomorphe avec le cadmium sulfuré. Ce qui a donné un intérêt spécial à cette découverte, outre la constatation d'un cas nouveau de dimorphisme, c'est que MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost venaient d'obtenir au même moment ce sulfure hexagonal par voie ignée. Depuis lors, M. Sidot en a préparé, par une méthode analogue, des cristaux de dimensions plus considérables et transparents, dont j'ai pu déterminer la forme et les propriétés optiques.

J'ai donné au minéral nouveau le nom de *wurtzite*, en l'honneur de mon excellent maître et ami M. Wurtz.

5. *Sur l'adamine, nouvelle espèce minérale.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXII, p. 692. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. V, p. 433.)

J'ai trouvé cet arséniate de zinc sur un échantillon appartenant à l'École des Mines. M. Des Cloizeaux en ayant retrouvé un autre échantillon mieux cristallisé dans la collection de M. Adam, il a été possible de reconnaître par mes analyses et par les mesures de M. Des Cloizeaux, s'accordant avec les miennes faites sur des fragments imparfaits, que le nouveau minéral était isomorphe avec la libéthénite et avec l'oli-

vénite. C'est le premier exemple d'un sel de zinc isomorphe avec un sel de cuivre :

$$\left.\begin{matrix}(AsO)''' \\ Zn \\ Zn\end{matrix}\right\} O^3 \qquad \left.\begin{matrix}(AsO)''' \\ Cu \\ Cu\end{matrix}\right\} O^3$$
$$OH \qquad\qquad OH$$

L'existence, dans ces divers arséniates, d'une demi-molécule d'eau qui ne peut être chassée qu'à une température élevée est une conséquence immédiate de la diatomicité du zinc et du cuivre, qui sont combinés avec l'acide arsénique tribasique. Leur constitution devient donc, de même que celles de la wagnérite et de l'apatite, une preuve de la diatomicité du zinc, du cuivre, du magnésium, du calcium, etc., diatomicité admise d'abord principalement à cause de la chaleur spécifique de ces corps.

6. *Sur l'isomorphisme supposé de l'azotate de sodium et du spath d'Islande.*

(Bulletin de la Société de Chimie, 2e série, t. XVII, p. 484.)

On a admis l'isomorphisme du spath d'Islande et de l'azotate de sodium. Les angles des deux formes cristallines sont en effet voisins, et de plus, comme l'a fait voir H. de Senarmont, l'azotate de sodium se dépose parallèlement en cristallisant sur les fragments de clivage du spath d'Islande. Néanmoins on ne peut pas admettre que ces deux corps soient véritablement isomorphes, car le spath d'Islande ne fait pas cristalliser une solution sursaturée d'azotate de sodium.

Il en est de même de l'azotate de potassium et de l'arragonite.

7. *Sur la delafossite, nouvelle espèce minérale, et sur la reproduction artificielle de l'atacamite.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXVII, p. 211. — Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XX, p. 99. — Association française pour l'avancement des Sciences, session de Lyon, p. 384.)

L'examen d'un échantillon de la collection de l'École des Mines, déterminé anciennement comme graphite, m'a fait reconnaître une nouvelle espèce que j'ai dédiée au vénérable doyen des minéralogistes

français. C'est une sorte de spinelle de sesquioxyde de fer et de protoxyde de cuivre Fe^2O^3, Cu^2O, qui s'éloigne par l'aspect et par toutes les propriétés des spinelles véritables. Des échantillons de la même espèce existent dans la collection du Muséum, où je les ai reconnus. Il en a été retrouvé depuis lors deux autres à Saint-Pétersbourg, dans la collection de l'École des Mines. Ils étaient déterminés aussi comme graphite. Il y a lieu de supposer, quoique les localités indiquées fussent très-différentes, pour des échantillons évidemment de même provenance, qu'ils viennent tous de Sibérie.

Ayant essayé de reproduire artificiellement la delafossite, je n'y ai pas réussi; mais j'ai obtenu l'atacamite cristallisée ou oxychlorure hydraté de cuivre, par une réaction qui semble avoir dû fournir une partie des cristaux naturels. Ils s'obtiennent mélangés de sesquioxyde de fer, lorsqu'on chauffe ensemble une solution de chlorure ferrique avec de l'oxydule de cuivre.

M. Debray avait obtenu le même minéral en chauffant une solution de sel marin avec de l'azotate basique de cuivre.

8. *Analyse d'un tellurure d'or et d'argent d'Asie Mineure.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XX, p. 481. — Association française pour l'avancement des Sciences, session de Lyon, p. 254.)

L'analyse de ce tellurure a montré l'existence de la variété de hessite appelée *petzite*, dans les mines de Kara-Hissar, connues des anciens et dont on a essayé de reprendre l'exploitation. C'est un nouveau gisement de tellure à ajouter au petit nombre de ceux que l'on connaît.

J'ai reconnu, sur les échantillons très-riches en hessite, l'existence du minéral très-rare appelé *altaïte*, qui est un tellurure de plomb.

9. *Sur la tridymite.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XX, p. 532.)

Cette espèce intéressante, découverte par M. von Rath dans les trachytes, et reproduite par G. Rose, par fusion de la silice avec du sel de phosphore, n'est autre chose que la silice sous une forme cristalline et

avec une densité autre que celle du quartz. On pouvait supposer que c'était un silicate d'alcali extrêmement acide. J'en ai préparé une quantité assez considérable, en cristaux isolés visibles à la loupe et nettement terminés.

L'analyse a montré que c'est de la silice pure, ne laissant après l'attaque à l'acide fluorhydrique qu'une trace de résidu.

10. *Réaction du sulfate d'alumine sur le fluorure de calcium.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XXI, p. 241.)

Ayant cherché à faire cristalliser de l'alun sur de la fluorine, j'ai vu, au bout de quelques jours, les cristaux de fluorine s'altérer et se recouvrir d'un enduit cristallisé. Cet enduit est formé de gypse cristallisé, dont j'ai pu mesurer les angles.

En étudiant cette réaction, j'ai trouvé qu'elle est propre au sulfate d'alumine, et à lui seul, parmi tous les sulfates alcalins et métalliques que j'ai essayés.

La réaction est beaucoup plus rapide à chaud et elle donne naissance à du fluorure d'aluminium, ou plutôt à un fluosulfate d'aluminium, qui par l'addition de fluorure de potassium ou de sodium donne un précipité de fluorure double aluminopotassique ou aluminosodique (cryolithe).

11. *Sesquioxyde de titane cristallisé.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XXII, p. 482.)

Il a été question de la formation de ce produit, et de l'intérêt qu'il présente, au point de vue de la constitution des fers titanés, à propos du Mémoire sur les composés du titane (*voir* p. 45).

12. *Sur quelques altérations des agates et des silex.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXI, p. 979. — Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. VII, p. 540.)

Ayant eu l'occasion d'examiner des échantillons d'agate altérés de l'Uruguay et ayant reconnu qu'ils sont formés de silice pulvérulente

anhydre, j'ai été conduit à comparer à ces altérations la patine qui souvent recouvre certains silex. La conclusion de cet examen a été que toutes ces altérations sont dues à une dissolution partielle de la matière siliceuse, par l'action de l'eau ou de l'eau alcaline. Cette action dissolvante s'exerce de préférence sur la partie hydratée des agates ou des silex, formés, comme on sait, d'un mélange de silice anhydre et de silice hydratée, et par suite le résidu est moins hydraté que n'était la masse totale.

J'ai réussi, par l'action prolongée d'une dissolution alcaline, à recouvrir des fragments de silex frais d'une patine tout à fait analogue à celle qui recouvre les échantillons soumis pendant un temps prolongé aux influences atmosphériques. La patine résultant de ces causes ne doit pas être confondue avec la croûte qui entoure certains silex en place et qui est formée du mélange de la silice avec une certaine quantité de carbonate de chaux.

13. *Identité de la gastaldite et du glaucophane.*

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XII, p. 146.)

On a fait récemment une espèce nouvelle d'un minéral bleu, découvert en Piémont. J'ai pu en comparer un échantillon avec le glaucophane de Syra, et avec celui dont j'ai reconnu l'existence sur de nombreux échantillons, rapportés de la Nouvelle-Calédonie par M. l'ingénieur des Mines Heurteau. La gastaldite s'est trouvée identique avec eux par ses propriétés optiques, par l'angle des prismes, qui seul est mesurable, par la manière de se comporter au chalumeau. L'analogie s'étend jusqu'aux minéraux qui accompagnent le glaucophane dans les trois gisements.

14. *Sur quelques phosphates et arséniates de cuivre et de zinc cristallisés* (en commun avec M. E. Sarasin).

(Bulletin de la Société chimique, 2e série, t. XXV, p. 482.)

Ces phosphates et arséniates ont été obtenus en mélangeant des solutions d'acide phosphorique et d'acide arsénique en proportions con-

venables avec les carbonates de cuivre et de zinc, et en chauffant le tout dans des tubes scellés à 130 ou 140 degrés. La libéthénie, l'olivénite et l'adamine ont cristallisé de la sorte. M. Debray avait déjà obtenu les deux premiers minéraux par l'action de l'eau à une température élevée, sur les phosphate et arséniate tribasiques de cuivre.

15. *Sur la thermo-électricité qui se produit au contact d'un corps bon conducteur de l'électricité et d'un corps mauvais conducteur inégalement chauds.*

(Session de Clermont de l'Association française pour l'avancement des Sciences.)

En vue d'arriver à étudier les relations pouvant exister entre l'hémiédrie à faces parallèles et l'opposition de signes thermo-électriques sur des minéraux mauvais conducteurs de l'électricité, j'ai cherché si la thermo-électricité ne pourrait pas être mise en évidence sur ces derniers. J'ai pensé qu'elle pourrait être trouvée sous la forme d'électricité statique et non plus de courant, comme la thermo-électricité ordinaire, en mettant en contact un corps conducteur et un corps non conducteur à des températures différentes. L'expérience a prouvé qu'il en est bien ainsi. En prenant un plan d'épreuve métallique placé au bout d'une tige isolante et mis en communication avec l'aiguille d'un électromètre de Thomson, en le chauffant et en le plaçant ensuite sur un corps mauvais conducteur, tel que l'apatite, l'azotate de baryte, le gypse, etc., on constate une déviation légère de l'aiguille suivie, lorsqu'on soulève le plan d'épreuve, d'une déviation beaucoup plus forte en sens contraire. Il y a une tension électrique opposée sur le cristal et sur le plan, et le cristal agit sur le plan de manière à y condenser l'électricité comme sur le plateau d'un électrophore. Pour éviter les erreurs pouvant provenir de l'électricité dégagée par frottement ou par pression, j'ai remplacé le plan d'épreuve par une demi-sphère de laiton, munie d'un anneau par lequel on peut la rattacher à l'électromètre et aussi la saisir à l'aide d'un crochet isolant. La demi-sphère est chauffée, dans une étuve, à une température donnée et transportée rapidement sur le cristal. Les mêmes phénomènes se produisent et avec plus de régularité.

Il résulte de là que deux corps inégalement chauds, l'un bon con-

ducteur, l'autre mauvais, prennent des tensions électriques différentes, et que l'on pourra étudier la thermo-électricité sur des cristaux non conducteurs et hémièdres à faces parallèles. Je m'occupe de cette étude, ainsi que de celle des lois de la thermo-électricité produite dans ces conditions.

Le même mode d'opérer permet de mettre en évidence, d'une façon commode et très-sensible, la pyro-électricité. Si l'on touche avec le plan d'épreuve chaud successivement les deux extrémités froides d'une tourmaline, on observe de fortes déviations de l'aiguille de l'électromètre en sens contraires. Les sens sont renversés si c'est la tourmaline chaude que l'on touche avec le plan d'épreuve froid.

J'ai pu, par ce procédé, reconnaître que la topaze est pyro-électrique, non pas avec des pôles centraux, comme l'avaient dit Riess et Rose, qui ont peut-être opéré sur un échantillon offrant une particularité exceptionnelle, mais avec un axe de pyro-électricité qui coïncide avec l'axe d'hémiédrie à faces inclinées, comme cela a lieu pour la calamine.

16. *Sur des cristaux de fer oxydulé présentant une déformation singulière.*

(Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. LXXXIII, p. 996.)

Des cristaux de fer oxydulé du puy de la Chopine m'ont présenté une déformation curieuse. Ils sont tous fortement allongés dans le sens d'un des axes de symétrie. Pour la plupart des cristaux, c'est dans le sens d'un des axes de symétrie ternaire, et les cristaux ont l'apparence d'un rhomboèdre aigu terminant un prisme hexagonal à faces rugueuses. Deux des faces de l'octaèdre, celles perpendiculaires à l'axe du prisme, ont disparu.

Sur d'autres cristaux, le prisme est à base carrée et terminé par un sommet octaédrique; la déformation est un allongement dans le sens d'un des axes de symétrie quaternaire.

J'ai observé d'autres déformations analogues, d'apparence hexagonale, sur des cristaux de tennantite de Framont, et de plus curieuses encore sur des échantillons de galène du Devonshire. Celles-ci sont

d'apparence orthorhombique et proviennent de la disparition régulière de deux faces d'un trioctaèdre, qui laissent un pointement de symétrie orthorhombique là où elles devraient donner un biseau.

17. J'ai fait les déterminations cristallographiques des corps suivants :

Bibenzoate et bisalicylate d'éthylène (Meyer, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 444).

Acétate de cupro-ammonium (H. Schiff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXIII, p. 43).

Sulfure d'éthylène et sulfure d'éthylidène (Crafts, *Comptes rendus*, t. LIV, p. 1277).

Benzoate de propylidène (Oppenheim, *Mémoires de l'Académie de Berlin*, 1867).

Dinitrophénate de baryte et tribromure d'allyle tribromé (Oppenheim).

Bromure d'éthylène perbromé, éthylène tribromé, bromure d'éthylène tribromé, acide pyrotartrique normal (Reboul).

Benzine bibromée (Couper, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XI, p. 38).

Acide thymotique (Naquet).

Acétopyrophosphite de potasse (Menschutkine).

Glycol dibenzoïque, acide diglycolique, chlorhydrate de trioxéthylénamine, chloroplatinate de la base éthylénovinylique, nitrate de méthylurée, chlorhydrate, chloroplatinate, chloraurate d'isoamylamine, chloroplatinate de névrine, acide dérivé du dialdol, paraldol (Wurtz).

Azotite de baryte (Berthelot, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXV, p. 49).

Camphre monobromé (cristaux obtenus par M. Clin, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXV, p. 50).

Chloroplatinate de propylamine (Silva).

Xylène bibromé (Grimaux).

Tétra-iodure de silicium, hexa-iodure de silicium, hydrate de pinacone (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 394).

Fluosilicate de magnésie (Kessler, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VII, p. 17).

Sesquioxyde de titane (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 39).

Acétodiphénylamine et formodiphénylamine (Willm et Girard).

Et plusieurs autres.

Une partie de ces déterminations n'out pas encore été publiées, les Mémoires détaillés des auteurs n'ayant pas encore paru.

18. Dans les articles minéralogiques du *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz, rédigés en collaboration avec mon ami, M. G. Salet, beaucoup des formules chimiques attribuées à divers minéraux ont été simplifiées ou mises mieux d'accord avec les données des analyses ou avec les poids atomiques admis aujourd'hui pour les éléments qui y entrent.

Je citerai, par exemple, celles des espèces suivantes : amphibole, amblygonite, argyrythrose, atacamite, boracite, bournonite, chalcopyrite, cobaltine, épidote, érinite, euclase, feldspaths, klaprothine, libéthénite, linarite, malachite, mispickel, olivénite, pétalithe, pharmacolithe, pharmacosidérite, etc.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES PUBLICATIONS

FAITES PAR M. FRIEDEL.

1856.

1. Sur un cristal de diamant hémitrope, DUFRÉNOY, *Traité de Minéralogie*, 2[e] édition, t. II, p. 92 (1856).

2. Sur deux cristaux de zircon basés, *Annales des Mines*, 5[e] série, t. IX, p. 629.

1857.

3. Note sur la constitution des acétones, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 1013.

1858.

4. Sur la production des acétones mixtes, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 552.

5. Action du perchlorure de phosphore sur la butyrone et sur le méthylbenzoyle, *Bulletin de la Société chimique*, t. I, p. 3.

1859.

6. Sur plusieurs dérivés nouveaux de l'acétone, *Bulletin de la Société chimique*, t. I, p. 27.

7. Électrolyse d'un mélange d'acétone et d'eau, *Bulletin de la Société chimique*, t. I, p. 59.

1860.

8. Sur la pyro-électricité dans les minéraux bons conducteurs de l'électricité, *l'Institut*, 28[e] année, p. 420.

1861.

9. Sur le dimorphisme du sulfure de zinc, *Comptes rendus*, t. LII, p. 983.

10. Sur l'acide bromobutyrique et sur un nouvel acide qui en dérive (en commun avec M. Machuca), *Comptes rendus*, t. LII, p. 1027.

11. Mémoire sur l'acide lactique (en commun avec M. Wurtz), *Comptes rendus*, t. LII, p. 1067, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIII, p. 101.

12. Transformation de l'acide propionique en acide lactique (en commun avec M. Machuca), *Comptes rendus*, t. LIII, p. 408, et *Bulletin de la Société chimique*, 1861, p. 93.

13. Sur les acides dibromopropionique et dibromobutyrique (en commun avec M. Machuca), *Bulletin de la Société chimique*, 1861, p. 116.

1862.

14. Action de l'ammoniaque sur l'acide bromobutyrique (en commun avec M. Machuca), *Comptes rendus*, t. LIV, p. 200.

15. Transformation de l'hydrure de benzoyle en alcool benzoïque, *Bulletin de la Société chimique*, 1862, p. 18.

16. Transformation des acétones et des aldéhydes en alcools, *Comptes rendus*, t. LV, p. 53; *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 247.

1863.

17. Sur quelques combinaisons organiques du silicium et sur le poids atomique de cet élément (en commun avec M. Crafts), *Comptes rendus*, t. LVI, p. 590; *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 174.

18. Sur le même sujet (en commun avec M. Crafts), *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 238.

Ces deux Mémoires ont été réunis et publiés *in extenso* dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. IX, p. 5, sauf ce qui concerne le silicium-éthyle.

19. Action des alcools sur les éthers composés (en commun avec M. Crafts), *Comptes rendus*, t. LVII, p. 877; *Bulletin de la Société chimique*, 1863, p. 597.

20. Sur la production de l'éther mixte éthylamylique et sur l'éthérification (en commun avec M. Crafts), *Comptes rendus*, t. LVII, p. 986; *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. II, p. 100.

1864.

21. Nouveau procédé de préparation de l'allylène, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 294; *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. II, p. 96.

22. Action du perchlorure de phosphore sur la pinacone, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. II, p. 82.

1865.

23. Action du brome sur l'alcool isopropylique et sur l'iodure d'isopropyle, *Comptes rendus*, t. LX, p. 346; *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. III, p. 250.

24. Synthèse nouvelle de l'acétone, *Comptes rendus*, t. LX, p. 930.

25. Sur le silicium-méthyle et sur les éthers méthylsiliciques (en commun avec M. Crafts), *Comptes rendus*, t. LX, p. 970; *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. III, p. 356.

26. Sur un nouvel alcool dans lequel une partie du carbone est remplacée par du silicium (en commun avec M. Crafts), *Comptes rendus*, t. LXI, p. 792.

1866.

27. Sur l'adamine, nouvelle espèce minérale; *Comptes rendus*, t. LXII, p. 692; *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. V, p. 433.

28. Sur l'alcool iso-amylique, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. V, p. 322.

29. Sur les cristaux de sulfure de zinc obtenus par M. Sidot, *Comptes rendus*, t. LXII, p. 1001.

1867.

30. Forme cristalline et composition du fluosilicate de magnésie, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VII, p. 97.

31. Sur un nouvel hydrocarbure (en commun avec M. Ladenburg), *Comptes rendus*, t. LXIII, p. 1083; *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VII, p. 65.

32. Sur un anhydride mixte silico-acétique (en commun avec

M. Ladenburg), *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 84; *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VII, p. 213.

33. Sur quelques combinaisons du silicium et sur les analogies de cet élément avec le carbone (en commun avec M. Ladenburg), *Comptes rendus*, t. LXIV, p. 359; *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VII, p. 322.

34. Sur un mercaptan silicique (en commun avec M. Ladenburg), *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 1095; *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VII, p. 472.

35. Sur un bromure de propylène dérivé de l'acétone (en commun avec M. Ladenburg); *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VIII, p. 146.

1868.

36. Sur l'iodure de silicium, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. IX, p. 1.

37. Action du bromure de silicium sur l'éther silicique, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. IX, p. 1.

38. Sur un oxychlorure de silicium (en commun avec M. Ladenburg), *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 530.

39. Action du brome sur l'éther silicique (en commun avec M. Ladenburg), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. VIII, p. 177.

40. Sur les dérivés d'un radical silico-allyle (en commun avec M. Ladenburg), *Comptes rendus*, t. LXVI, p. 816.

41. Sur l'iodure de silicium et sur le silici-iodoforme, *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 98, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. X, p. 82.

42. Sur un nouveau mode de production de l'acéténylbenzine et sur les homologues de l'acétylène, *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1192, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XI, p. 2 et 3.

1869.

43. Action de l'étincelle électrique sur l'hydrogène silicé, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XI, p. 2.

44. Forme cristalline de la benzine bibromée, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XI, p. 38.

45. Hexa-iodure de silicium, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XI, p. 186.

46. Action de l'acide chlorhydrique sur les acides en présence de l'anhydride phosphorique, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XI, p. 187.

47. Sur la série éthylique du silicium (en commun avec M. Ladenburg), *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 920, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XII, p. 92.

48. Théorie de l'éthérification par l'acide chlorhydrique, *Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 1557, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XII, p. 81.

49. Modifications à la notion d'homologie, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XII, p. 426.

50. Recherches sur les acétones et les aldéhydes, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XVI, p. 310.

51. Sur les propriétés pyro-électriques des cristaux bons conducteurs de l'électricité, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 79.

52. Hexabromure de silicium, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. II, p. 715, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIII, p. 3.

53. Hexachlorure de silicium, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. II, p. 747.

1870.

54. Préparation de l'oxyde d'amyle, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIII, p. 2.

55. Action du sodium sur l'oxyde d'amyle, *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. II, p. 482.

56. Chlorobromure de propylène (en commun avec M. Silva), *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. II, p. 484.

57. Sur l'acide silicopropionique (en commun avec M. Ladenburg), *Comptes rendus*, t. LXX, p. 1407.

58. Recherches sur les combinaisons du silicium avec les radicaux alcooliques (en commun avec M. Crafts), *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 47.

59. Sur une trichlorhydrine titanique (en commun avec M. Crafts), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIV, p. 98, et *Berichte der deutschen chem. Gesellsch.*, t. III, p. 680.

60. Action de l'argent sur la monochlorhydrine de la glycérine, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIV, p. 179.

1871.

61. Action du chlore sur le propylène chloré (en comm un avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XV, p. 4.

62. Action du chlorure d'iode sur le chloroforme, sur l'iodure de méthyle et sur l'iodure d'éthyle (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XV, p. 6.

63. Hexachlorure et hexabromure de silicium, *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 497 et 1011, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVI, p. 244.

64. Action du chlore sur divers corps de la série en C^3 et isomères de la trichlorhydrine (en commun avec M. Silva), *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 955.

65. Action du chlore sur le chlorure d'isopropyle (en commun avec M. Silva), *Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 1379, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVI, p. 3.

66. Sur le silicichloroforme et sur les composés qui en dérivent (en commun avec M. Ladenburg), *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 430.

1872.

67. Transformation de l'iodure de silicium en éther silicique, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t, XVII, p. 290.

68. Sur l'isomorphisme supposé de l'azotate de sodium et du spath d'Islande, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVII, p. 484.

69. Action du chlorure d'iode sur le chlorure de propylène (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVII, p. 98 et 193.

70. Action de l'argent sur le chloro-iodure d'éthylène (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVII, p. 242.

71. Action de l'eau sur le méthylchloracétol chloré, et de la potasse alcoolique sur la trichlorhydrine (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVII, p. 386.

72. Sur le chlorobromure et le chloro-iodure de propylène (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVII, p. 532.

73. Action du chlorure d'iode sur le chloroforme et sur les iodures des radicaux alcooliques et du brome sur le chloroforme (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVII, p. 537.

74. Sur les isomères de la trichlorhydrine. Reproduction de la glycérine (en commun avec M. Silva), *Comptes rendus*, t. LXXIV, p. 805.

75. Sur la trichlorhydrine (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVIII, p. 7.

76. Sur un nouveau propylène bichloré (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XVIII, p. 50, et *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 81.

77. Sur le silici-iodoforme et sur l'iodure de silicium, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV, p. 423.

78. Sur un mercaptan silicique et sur le chlorobromure de silicium (en commun avec M. Ladenburg), *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII, p. 416.

79. Sur un anhydride mixte silico-acétique (en commun avec M. Ladenburg), *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVII, p. 428.

1873.

80. Action de l'oxychlorure de phosphore sur la pinacone, et du perchlorure sur la pinacoline (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIX, p. 98.

81. Sur un nouvel alcool tertiaire. Méthode générale de préparation d'une série d'alcools tertiaires (en commun avec M. Silva), *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 226, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIX, p. 98 et 146.

82. Production d'alcool méthylique dans la distillation du formiate de chaux (en commun avec M. Silva), *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1545, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIX, p. 481.

83. Production de la glycérine en partant du propylène (en commun avec M. Silva), *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1594, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XX, p. 98.

84. Méthode de préparation de la pinacone (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIX, p. 289.

85. Sur un acide isomérique de l'acide valérianique (en commun avec M. Silva), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIX, p. 193, et t. XX, p. 50; *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 48.

86. Sur la delafossite, nouvelle espèce minérale, et sur la reproduction artificielle de l'atacamite, *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 211, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XX, p. 99.

87. Production du sesquichlorure de carbone par l'action du zinc au soleil sur le chlorobromure de carbone CCl^3Br, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XX, p. 481.

88. Analyse d'un tellurure d'or et d'argent d'Asie Mineure, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XX, p. 481, et *Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Lyon, p. 254.

89. Sur la tridymite, *Bulletin de la Société chimique*, t. XX, p. 532.

90. Sur les isoméries dans le groupe des composés en C^3, *Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Bordeaux, p. 375.

1874.

91. Sur la formule de la pinacoline, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXI, p. 98.

92. Sur quelques réactions des chlorures de titane, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXI, p. 145.

93. Sur un oxychlorure de titane (en commun avec M. J. Guérin), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXI, p. 241, et t. XXII, p. 481.

94. Réaction du sulfate d'alumine sur le fluorure de calcium, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXI, p. 241.

95. Sur les bromo-iodures d'éthylène isomériques, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXI, p. 435, t. XXII, p. 106, et *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 164.

96. Formation de l'iodure d'éthylidène par l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthylène bromé, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXII, p. 2 et 110.

97. Sesquioxyde de titane cristallisé (en commun avec M. Guérin), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXII, p. 482.

98. Sur les relations pouvant exister entre les propriétés thermo-électriques et la forme cristalline, *Comptes rendus*, t, LXXVIII, p. 508, et *Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Lyon, p. 245.

99. Sur la delafossite, *Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Lyon, p. 384.

1875.

100. Action du chlore sur l'oxyde de méthyle, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIII, p. 386.

101. Sur l'existence de l'acétal pentachloré dans les résidus de préparation du chloral, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXIII, p. 433.

102. Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique et sur les combinaisons moléculaires, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXIII, p. 529, t. XXIV, p. 160 et 241, et *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 152 et 236.

103. Azoture de titane (en commun avec M. J. Guérin), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXIV, p. 530.

104. Sur quelques combinaisons du titane (en commun avec M. J. Guérin), *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 889.

105. Séparation du fer et du titane (en commun avec M. J. Guérin), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXIII, p. 289.

106. Sur quelques altérations des agates et des silex, *Comptes rendus*, t. LXXXI, p. 979, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VII, p. 540.

1876.

107. Forme cristalline de l'azotite de baryte et du camphre monobromé, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXV, p. 49.

108. Sur l'identité de la gastaldite et du glaucophane, *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXV, p. 146.

109. Sur quelques combinaisons du titane, deuxième Note (en commun avec M. J. Guérin), *Comptes rendus*, t. LXXXII, p. 509; *Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Nantes, p. 430, et *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII, p. 24.

110. Sur les phosphates et arséniates hydratés de cuivre et de zinc (en commun avec M. Sarasin), *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXV, p. 482.

111. Sur la constitution du phosphite d'éthyle (en commun avec M. J. Guérin), session de Clermont de l'Association française pour l'avancement des Sciences, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXVI, p. 1.

112. Sur l'oxyde de méthyle monochloré, session de Clermont de

l'Association française pour l'avancement des Sciences, et *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXVI, p. 386.

113. Sur la thermo-électricité produite au contact d'un corps bon conducteur et d'un corps mauvais conducteur de l'électricité; session de Clermont de l'Association française pour l'avancement des Sciences.

114. Sur des cristaux de fer oxydulé présentant une déformation singulière, *Comptes rendus*, t. LXXXIII, p. 996.

3380 PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES AUGUSTINS, 55.

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. C. FRIEDEL,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES,
CONSERVATEUR DES COLLECTIONS MINÉRALOGIQUES A L'ÉCOLE DES MINES.

SUPPLÉMENT.

Aux recherches énumérées dans la Notice précédente, publiée à la fin de 1876, sont venus s'ajouter une série de travaux appartenant pour la plupart à un même ordre de réactions et faits en commun avec M. Crafts.

Leur point de départ a été la découverte de ce fait curieux et inattendu que certains chlorures métalliques, parmi lesquels le chlorure d'aluminium se place en première ligne, possèdent la propriété d'attaquer les hydrocarbures. Ces hydrocarbures, et en particulier la benzine et ses dérivés, se prêtent, lorsqu'ils sont en présence de ce réactif, à toutes sortes de substitutions ou d'additions qui permettent de construire de la manière la plus régulière un nombre indéfini de composés complexes. On comprend l'importance de ce fait au point de vue de la synthèse organique et aussi à celui de l'étude de la constitution chimique des divers composés.

On s'est attaché à étudier la réaction générale, dans divers sens, et à en faire la théorie plutôt qu'à reproduire des corps très-complexes, ou à en découvrir de nouveaux.

1. *Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'amyle.*

(Comptes rendus, t. LXXXIV, p. 1392, et Bulletin de la Société chimique, t. XVII, p. 482.)

Nous avons constaté d'abord que le chlorure d'amyle est vivement attaqué par le chlorure d'aluminium avec formation d'hydrocarbures gazeux ou très-volatils, et d'autres bouillant à une température très-élevée.

2. *Action des chlorures, bromures et iodures des radicaux alcooliques sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.*

(Comtpes rendus, t. LXXXIV, p. 1393 et 1450. — Bulletin de la Société chimique, t. XXVII, p. 530, et t. XXVIII, p. 147 et 530.)

La réaction précédente nous a conduit à essayer si l'on ne pourrait pas introduire dans la benzine des radicaux alcooliques en mettant ce carbure en présence de leurs chlorures, bromures ou iodures et du chlorure d'aluminium. Nous avons trouvé qu'il en est bien ainsi et que les chlorures alcooliques se prêtent particulièrement bien à cette substitution.

C'est ainsi que le chlorure d'amyle a réagi facilement sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'amylbenzine

$$C^6H^6 + C^5H^{11}Cl = HCl + C^6H^5, C^5H^{11}.$$

L'iodure d'éthyle, le bromure de méthyle ont donné de même l'éthylbenzine et le toluène.

Le chlorure de méthyle, dirigé dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium et chauffée à une température de 75° à 80°, fournit non-seulement le toluène, mais, en poursuivant la réaction assez longtemps, toute la série des dérivés méthylés de la benzine, y compris la pentaméthylbenzine et l'hexaméthylbenzine, qui jusque-là n'avaient pas encore été obtenues.

Le chlorure de benzyle donne de même avec la plus grande facilité

le phénylbenzyle ou diphénylméthane

$$C^6H^5CH^2Cl + C^6H^6 = C^6H^5CH^2C^6H^5 + HCl.$$

Le même chlorure réagit facilement sur le toluène et donne un benzyltoluène qui, en passant dans un tube chauffé au rouge sombre, fournit en abondance de l'anthracène.

Les dérivés chlorés et bromés de la benzine renfermant le chlore et le brome, rattachés directement au noyau benzine, ne se comportent pas comme les chlorures des radicaux alcooliques. La benzine chlorée et le parabromotoluène ont pu être chauffés avec la benzine et le chlorure d'aluminium sans donner lieu à une substitution régulière, avec élimination de HCl ou de HBr.

On a constaté que le bromure et l'iodure d'aluminium se prêtent à la réaction comme le chlorure, au moins avec les chlorures organiques.

Depuis, M. Silva s'est servi de cette méthode pour préparer l'isopropyle, la diisopropylbenzine et l'isopropyltoluène. MM. Albricht, Morgan et Woolworth ont obtenu de même des dérivés éthylés de la benzine.

3. *Action du chloroforme et du tétrachlorure de carbone sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.*

(Comptes rendus, t. LXXXIV, p. 1450.)

Les chlorures des radicaux alcooliques renfermant un seul atome de chlore ne sont pas seuls à se prêter à la réaction avec la benzine. Il en est de même des chlorures à plusieurs atomes de chlore, tels que le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Ces deux corps fournissent des dérivés renfermant autant de fois le groupe phényle qu'ils contenaient d'atomes de chlore. On a obtenu ainsi avec une extrême facilité le triphénylméthane, qui est devenu, comme on sait, par suite des belles recherches de M. Fischer, le pivot de la série de la rosaniline

$$3C^6H^6 + CHCl^3 = 3HCl + CH(C^6H^5)^3.$$

Le tétraphénylméthane, composé nouveau et intéressant, a été préparé de même avec le tétrachlorure de carbone.

4. *Chlorures des radicaux d'acides et benzine.*

(Comptes rendus, t. LXXXIV, p. 1450.)

Les chlorures des radicaux d'acides se comportent exactement comme les chlorures alcooliques et fournissent des acétones dans les conditions où ces derniers donnent des hydrocarbures. C'est ainsi que le chlorure de benzoyle réagit sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium et donne naissance à la benzophénone

$$C^6H^5.COCl + C^6H^6 = HCl + C^6H^5.CO.C^6H^5.$$

Il en est de même du chlorure d'acétyle, qui donne le méthylbenzoyle.

Quant aux chlorures des acides biatomiques, ils peuvent réagir sur deux molécules de benzine et donner ainsi une acétone double, ou bien sur une seule molécule de benzine; dans ce cas, le corps formé est une quinone. Ce dernier fait vient confirmer la constitution admise en dernier lieu pour ces composés importants.

C'est ainsi que le chlorure de phtalyle réagit sur deux molécules de benzine et donne la phtalophénone

$$C^6H^4.(CO\,Cl)^2 + 2\,C^6H^6 = 2\,H\,Cl + C^6H^5\,(CO\,C^6H^5)^2,$$

ou bien sur une seule, pour donner l'anthraquinone,

$$C^6H^4\,(CO\,Cl)^2 + C^6H^6 = 2\,H\,Cl + C^6H^4\,(CO)^2\,C^6H^4.$$

5. *Oxychlorure de carbone et benzine.*

(Comptes rendus, t. LXXXV, p. 673. — Bulletin de la Société chimique, t XXVIII, p. 482.)

L'oxychlorure de carbone n'est autre chose qu'un chlorure d'acide bibasique. Aussi se comporte-t-il comme tel et fournit-il avec facilité, en réagissant sur deux molécules de benzine, une acétone, la benzophénone

$$CO\,Cl^2 + 2\,C^6H^6 = 2\,HCl + CO\,(C^6H^5)^2.$$

On comprend que la réaction doit traverser une première phase,

dans laquelle il se forme du chlorure de benzoyle. C'est en effet ce que nous sommes parvenus à reconnaître, quoique assez difficilement, en interrompant brusquement une opération. Il s'était produit une petite quantité de chlorure de benzoyle.

MM. Crafts et Ador, en opérant de même avec le toluène, ont obtenu une acétone $CH^3.C^6.H^4.CO.C^6H^4,CH^3$, la diméthylbenzophénone, et, comme produit intermédiaire, le chlorure de l'acide paratoluique.

6. *Chlorure de phosphore, chlorure de soufre, chlorure de cyanogène et benzine.*

(Comptes rendus, t. LXXXV, p. 74, et t. LXXXVI, p. 884. — Bulletin de la Société chimique, t. XXIX, p. 2.)

Un grand nombre de chlorures divers se comportent d'une façon analogue aux chlorures alcooliques et acides, lorsqu'ils sont mis en présence de la benzine et du chlorure d'aluminium.

Avec le chlorure de phosphore, on a obtenu des dérivés phosphorés solides, qui n'ont pas encore été étudiés.

Avec le chlorure de soufre, il s'est formé à la fois du disulfure de diphénylène, composé qui avait été obtenu par M. Stenhouse dans l'action du sulfure de phosphore sur le phénol, du sulfure de phényle et du sulfhydrate de phényle ou mercaptan phénylique. Le disulfure de diphénylène et le mercaptan prennent naissance par l'action du soufre sur le sulfure de phényle, produit premier de la réaction

$$2(C^6H^5)^2S + 2S = (C^6H^4)^2S^2 + 2(C^6H^5SH).$$

Avec le chlorure de cyanogène, on obtient facilement une série de nitriles, dont le premier est le benzonitrile, et dont les autres correspondent sans doute aux divers acides carbonés de la benzine. Ces nitriles, traités par la potasse, ont fourni de l'acide benzoïque et un acide non volatil, ayant les caractères de l'acide phtalique.

On a donc ainsi le moyen de préparer toute une série de nitriles et par conséquent d'acides. Il ne serait pas plus difficile sans doute de transformer les nitriles en amines et en alcools. Par cet artifice, la réaction du chlorure d'aluminium, qui ne semblait d'abord pas s'appliquer à la synthèse des corps renfermant des oxhydryles alcooliques ou acides, devient néanmoins propre à fournir ces derniers.

7. *Action d'autres chlorures métalliques sur les mélanges de chlorures alcooliques et de benzine.*

(Comptes rendus, t. LXXXIV, p. 1450.)

Le chlorure de zinc, le chlorure ferreux et le chlorure ferrique, le chlorure aluminico-sodique agissent de la même manière que le chlorure d'aluminium, mais avec une moindre énergie.

On sait que M. Zincke avait obtenu d'intéressantes synthèses d'hydrocarbures de la série aromatique, en chauffant ensemble de la benzine et du chlorure de benzyle, par exemple, avec du zinc en poudre. Nous avons fait voir que la formation de l'hydrocarbure est due à celle du chlorure de zinc, qui se produit tout d'abord au détriment du chlorure alcoolique, et qui fonctionne ensuite comme le chlorure d'aluminium.

8. *Théorie de la réaction.*

(Comptes rendus, t. LXXXV, p. 74.)

Dans toutes les réactions énumérées plus haut, le chlorure d'aluminium et ses analogues ne semblent intervenir que par leur présence.

Entre un chlorure organique ou métalloïdique et la benzine, la réaction peut toujours être exprimée par une simple élimination d'acide chlorhydrique avec soudure des résidus. Le chlorure d'aluminium se retrouve d'ailleurs intact ou sensiblement tel à la fin de l'opération.

Nous pensons que ces faits peuvent s'expliquer de la manière suivante :

Le chlorure d'aluminium réagit sur une faible portion de la benzine et forme avec elle un composé organo-métallique, avec élimination d'acide chlorhydrique

$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = C^6H^5Al^2Cl^5 + HCl.$$

Le chlorure organique ou métalloïdique entre à son tour en réaction et attaque le composé organo-métallique, avec formation du composé, hydrocarboné ou autre, qui est le produit final de la réaction, en régénérant le chlorure d'aluminium

$$C^6H^5Al^2Cl^5 + CH^3Cl^5 = C^6H^5CH^3 + Al^2Cl^6.$$

La réaction peut ainsi se poursuivre indéfiniment, à condition qu'il n'intervienne pas d'humidité.

Cette hypothèse, que nous n'avons pas encore pu vérifier directement, est d'accord avec tous les faits observés. Elle nous a conduit à prévoir les réactions suivantes qui en sont une conséquence naturelle et qui ont été vérifiées par l'expérience.

10. *Fixation directe de l'oxygène et du soufre sur la benzine.*

(Comptes rendus, t. LXXXVI, p. 884. et Bulletin de la Société chimique, t. XXIX, p. 99, 142 et 338.)

Si le chlorure d'aluminium forme avec la benzine une combinaison organo-métallique analogue au zinc éthyle, ou plutôt au chlorure $C^2H^5.ZnCl$, on doit pouvoir fixer directement l'oxygène sur ce composé, et, en traitant par l'eau le produit d'addition, on doit obtenir des dérivés oxygénés de la benzine.

C'est en effet ce qui a lieu. En faisant passer un courant d'oxygène ou d'air sec ou humide, dans de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium et doucement chauffée, on obtient, après traitement par l'eau, un liquide aqueux, auquel l'éther enlève facilement du phénol pur et cristallisable. Il se produit, en même temps, d'autres dérivés plus complexes.

Le toluène fournit de même un crésylol liquide.

Le soufre se comporte comme l'oxygène et donne, avec la plus grande facilité et en abondance, les mêmes dérivés sulfurés que le chlorure de soufre. Il y a, en même temps, un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré et d'acide chlorhydrique.

Ces faits tendent à prouver l'exactitude de l'hypothèse faite pour expliquer la réaction du chlorure d'aluminium. On en trouvera d'autres analogues dans le numéro suivant.

11. *Fixation directe de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux sur la benzine.*

Revue scientifique, VII[e] année, 2[e] série, p. 824.)

L'acide carbonique sec, passant dans un mélange de chlorure d'alu-

minium et de benzine, maintenu à une température voisine de l'ébullition du carbure, se fixe en partie sur la benzine et fournit un acide qui n'est autre que l'acide benzoïque. On retrouve celui-ci, après traitement par l'eau, dans le liquide aqueux, d'où il est facile de l'extraire par l'éther, après addition d'acide sulfurique.

L'acide sulfureux agit de même, mais avec une énergie beaucoup plus grande. Il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, et en traitant par l'eau, ajoutant au liquide aqueux de l'acide chlorhydrique et extrayant par l'éther, on obtient, après évaporation à froid de ce dernier, de beaux cristaux blancs d'un composé qui est l'hydrure de sulfophényle $C^6H^5SO^2H$. Ce corps avait été obtenu, comme on sait, en traitant le chlorure phénylsulfureux par le zinc éthyle (Kalle) ou par l'hydrogène naissant (Otto et Ostrop). Sa préparation, par l'un ou l'autre de ces procédés, n'est pas très-facile, tandis qu'il s'obtient aisément à l'état de pureté par l'action de l'acide sulfureux sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium.

12. *Décomposition des hydrocarbures par le chlorure d'aluminium.*

(Revue scientifique, t. VII, p. 825.)

Dans l'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'amyle, nous avons indiqué la formation d'hydrocarbures plus simples et gazeux, et d'autres bouillant à une température élevée. La présence du chlore, dans le corps mis en contact avec le chlorure d'aluminium, n'est pas nécessaire pour que ces dédoublements et ces complications moléculaires se produisent. Les hydrocarbures du pétrole en subissent d'analogues et la naphtaline elle-même est fortement attaquée avec production de benzine et d'autres carbures. Il y a là un fait intéressant, au point de vue de l'étude des carbures complexes par leur dédoublement à l'aide de réactifs autres que les oxydants. Il semble que l'on peut expliquer ces décompositions, comme les réactions précédemment décrites, par la formation de combinaisons organo-métalliques, peu stables et se détruisant avec production d'hydrocarbures divers, ainsi que cela se voit, par exemple, dans les préparations du zinc éthyle, du sodium-éthyle, etc.

13. *Sur divers arséniates de cuivre, et de cuivre et de sodium*
(en commun avec M. E. Sarasin).

(Revue scientifique, t. VII, p. 423.)

En cherchant à reproduire certains arséniates naturels, on a obtenu, outre l'olivénite, des composés cristallisés non encore trouvés dans la nature et qui sont des arséniates anhydres de cuivre ou de cuivre et de sodium, correspondant à 1, 2 ou 3 molécules d'acide arsénique.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES PUBLICATIONS

FAITES PAR M. FRIEDEL.

SUPPLÉMENT.

1877.

115. Sur l'oxyde de méthyle monochloré, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 247 ; *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 171.

116. Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d'hydrocarbures, d'acétones, etc. (1re Note). Amylbenzine, éthylbenzine, toluène, etc. (en commun avec M. Crafts). *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1392, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVII, p. 482 et 530.

117. Nouvelle méthode générale, etc. (2e Note). Diphénylméthane, triphénylméthane, tétraphénylméthane, benzophénone, méthylbenzoyle, phtalophénone, anthraquinone (en commun avec M. Crafts). *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 1450

118. Nouvelle méthode générale, etc. (2e Note). Étude de la réaction de M. Zincke (en commun avec M. Crafts). *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 74.

119. Synthèse de l'acide benzoïque et de la benzophénone (en commun avec MM. Crafts et Ador). *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 673, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 482.

120. Synthèse de l'hexaméthylbenzine et de la pentaméthylbenzine, (en commun avec M. Crafts), *Bulletin de la Société chimique*, t. XXVIII, p. 147 et 530.

121. Sur quelques arséniates de cuivre et de cuivre et de sodium (en commun avec M. E. Sarasin). Congrès du Havre de l'Association française pour l'avancement des Sciences. *Revue scientifique*, VIIe année (2e série), p. 423.

1878.

122. Fixation directe de l'oxygène et du soufre sur la benzine et sur le toluène (en commun avec M. Crafts). *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 884, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 99, 142 et 338.

123. Action du chlorure de cyanogène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium (en commun avec M. Crafts). *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 2

124. Sur l'anthraquinone obtenue dans l'action de l'oxychlorure de carbone sur la benzine (en commun avec M. Crafts). *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, p. 49.

125. Conférence faite au laboratoire de Chimie de l'Ecole de Médecine, sur la nouvelle méthode générale de synthèse organique propre à fournir des hydrocarbures, etc. *Revue scientifique*, VIIe année, 2e série, p. 820.

4543 — PARIS. IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS, QUAI DES AUGUSTINS, 55.